

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-198012

(43)Date of publication of application : 31.07.1998

(51)Int.CI. G03C 7/38
G03C 1/00
G03C 7/00

(21)Application number : 09-260172 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1997 (72)Inventor : ITO TAKAYUKI
MATSUOKA MITSUYUKI
SHIMADA YASUHIRO
MATUDA NAOTO

(30)Priority

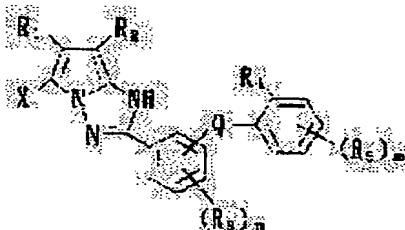
Priority number : 08318564 Priority date : 15.11.1996 Priority country : JP

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide color photographic sensitive material containing a specified coupler superior in color developing performance in the case of a low oil amount and small in the concn. dependence of hue and the stability of the produced dye against reduction of ferrous ions.

SOLUTION: The silver halide color photographic sensitive material is provided on a support with at least one layer contains a coupler represented by the formula in which each of R₁ and R₂ is an electron withdrawing group having a Hammett's substituent constant σ_p of 0.2-1.0; R₃ is a substituent; (n) is an integer of 0-4; Q is a -NHCO-, -NHSO₂-, -CONH-, or -SO₂NH- group; R₄ is a -NHCOR₄₁, -NHSO₂R₄₂, -CONHR₄₃, or -SO₂NHR₄₃ group; R₄₁ is an H atom or an aliphatic or aryl group or the like; R₄₂ is an aliphatic or aryl group or the like; R₄₃ is an H atom or an aliphatic or aryl group or the like; R₅ is a substituent; (m) is an integer of 0-4; and X is an H atom or a group releasable by coupling with the oxidation product of a color developing agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-198012

(43)公開日 平成10年(1998)7月31日

(51)Int.Cl.^e

G 0 3 C 7/38
1/00
7/00

識別記号

F I

G 0 3 C 7/38
1/00
7/00

G A P
5 3 0

G A P E
5 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 46 頁)

(21)出願番号 特願平9-260172

(22)出願日 平成9年(1997)9月25日

(31)優先権主張番号 特願平8-318564

(32)優先日 平8(1996)11月15日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 伊藤 孝之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 松岡 光進

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 鳴田 泰宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57)【要約】

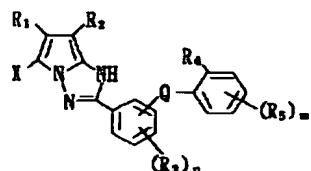
【課題】低オイル量においても優れた発色性を示し、色相の濃度依存性が小さく、生成色素の第一鉄イオン還元に対する安定性に優れたカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

H R_aまたは-SO₂NHR_aを表す。R_aは置換基を表し、mは0から4の整数を表す。Xは水素原子または発色現像葉の酸化体とのカップリングにより離脱し得る基を表す。

【解決手段】支持体上の少なくとも一層に下記一般式

(1)で表されるカプラーを含有することを特徴とする。

【化1】

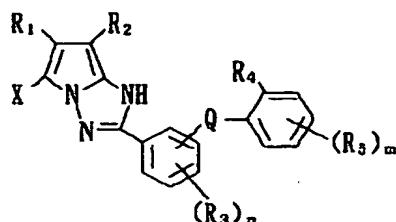


R₁およびR₂は、それぞれハメットの置換基定数σ_α値が0.2以上1.0以下の電子吸引性基を表す。R₃は置換基を表し、nは0から4の整数を表す。Qは-NHCO-、-NHSO₂-、-CONH-または-SO₂NH-を表す。R₄は-NHCOR_a、-NHSO₂R_a、-CON

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上の少なくとも一層に下記一般式(1)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

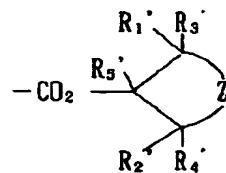


一般式(1)

一般式(1)中、R₁およびR₂は、それぞれハメットの置換基定数σ_α値が0.2以上1.0以下の電子吸引性基を表す。R₃は置換基を表し、nは0から4の整数を表す。Qは-NHCO-、-NHSO₂-、-CONH-または-SO₂NH-を表す。R₄は-NHCOR_a (R_aは水素原子、脂肪族基、アリール基、複素環基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、脂肪族若しくはアリールアミノ基を表す。)、-NHSO₂R_a (R_aは脂肪族基、アリール基または複素環基を表す。)、-CONHR_a (R_aは水素原子、脂肪族基、アリール基、または複素環基を表す。)または-SO₂NHR_a (R_aは上記と同義)を表す。R₅は置換基を表し、mは0から4の整数を表す。Xは水素原子または発色現像薬の酸化体とのカップリングにより離脱し得る基を表す。

【請求項2】 前記一般式(1)においてR₁がシアノ基であり、かつR₂が一般式(2)で表される基であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化2】



一般式(2)

一般式(2)中、R₁'およびR₂'はそれぞれ脂肪族基を表し、R₃'、R₄'およびR₅'はそれぞれ水素原子または脂肪族基を表し、Zは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【請求項3】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料がハロゲン化銀カラー反転写真感光材料であることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なカプラーを含むハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀カラー感光材料において、露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族第一級アミン系カラー現像主薬とカプラーとが反応してインドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチル、フェノキサジン、フェナジン及びそれに関する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。その様な写真方式においては、減色法が用いられており、イエロー、マゼンタ、及びシアン色素によって色画像が形成される。これらのうち、シアン色素画像を形成するためには従来フェノールまたはナフトール系カプラーが一般に使用されている。しかしながら、これらのカプラーは、緑色の領域において好ましくない吸収を持っているために、色再現性を著しく低下させるという大きな問題を持っており、これらを解決することが望まれている。

【0003】 この問題を解決する手段として、米国特許第4728598号、同4873183号、欧州特許第0249453A2号等に記載のヘテロ環化合物が提案されている。しかしながらこれらのカプラーは、カップリング活性が低いなどの致命的な問題を抱えている。これらの問題点を克服したカプラーとして欧州特許公開第491197A1、同488248号、同545300号、同628867A1、同484909号、米国特許第5164289号、特開平6-347960等に記載のピロロアゾール類が提案されている。これらのカプラーは従来のフェノールまたはナフトール系のカプラーに比べ、色相、カップリング活性、という点で優れ、また色素の分子吸光係数が大きいという点でも優れている。また、カラーリバーサル系などといったさらに高活性な

カプラーが要求される系においても十分な発色性を示すカプラーとして、分子内にカルボキシル基等の解離性基を導入したカプラーが特開平8-146576に記載されている。

【0004】 しかしながら、これらのピロロアゾール系カプラーから得られる色素は膜中で凝集を起こしやすく、高濃度部と低濃度部で色相が異なるという問題があった。この問題は、乳化の際の高沸点有機溶媒(オイル)量が少ない時に特に顕著であり、また、カプラー構造でいうと、上記特開平8-146576に記載されているような、分子内にカルボキシル基のような解離性基を有するカプラーにおいて特に顕著であった。さらに、多くのピロロアゾール系カプラーの問題点として、第一鉄イオン(第一鉄イオンは、漂白工程中に第二鉄イオンが還元される結果、漂白浴又は漂白/定着浴において生成する)の存在下で色素が還元されてロイコ色素を形成しやすいという点が挙げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は、低オイル量においても優れた発色性を示し、色相の濃度依存性が小さく、生成色素の第一鉄イオン還元に

に対する安定性に優れたカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

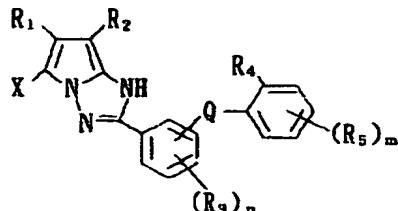
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ピロロトリアゾール系カプラーについて鋭意検討したところ、下記の手段により本発明の目的が達成されることを見出した。

【0007】(1) 支持体上の少なくとも一層に下記一般式(1)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0008】

【化3】



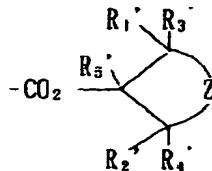
一般式(1)

【0009】一般式(1)中、R₁およびR₂は、それぞれハメットの置換基定数 σ_{α} 値が0.20以上1.0以下の電子吸引性基を表す。R₃は置換基を表し、nは0から4の整数を表す。Qは-NHCO-、-NHSO₂-、-CO-NH-または-SO₂NH-を表す。R₄は-NHCOR_a(R_aは水素原子、脂肪族基、アリール基、複素環基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、脂肪族若しくはアリールアミノ基を表す。)、-NHSO₂R_a(R_aは脂肪族基、アリール基または複素環基を表す。)、-CONHR_a(R_aは水素原子、脂肪族基、アリール基、または複素環基を表す。)または-SO₂NHR_a(R_aは上記と同義)を表す。R₅は置換基を表し、mは0から4の整数を表す。Xは水素原子または発色現像薬の酸化体とのカップリングにより離脱し得る基を表す。

【0010】(2)前記一般式(1)においてR₁がシアノ基であり、かつR₂が一般式(2)で表される基であることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】

【化4】



一般式(2)

【0012】一般式(2)中、R₁'およびR₃'はそれぞれ脂肪族基を表し、R₂'およびR₄'はそれぞれ水素原子または脂肪族基を表し、Zは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【0013】(3)ハロゲン化銀カラー写真感光材料が

ハロゲン化銀カラー反転写真感光材料であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】以下に本発明の化合物について詳しく述べる。本発明のカプラーは、R₁およびR₂がいずれもハメットの置換基定数 σ_{α} の値が0.20以上1.0以下の電子吸引性基であるが、R₁とR₂との和が0.65以上であることが好ましい。本発明のカプラーはこのような強い電子吸引性基の導入によりシアンカプラーとして優れた性能を有するものである。R₁とR₂との σ_{α} 値の和は好ましくは0.7以上であり、上限としては1.8程度である。

【0015】本発明において、R₁及びR₂はハメットの置換基定数 σ_{α} 値(以下、単に σ_{α} 値という)が0.2以上1.0以下の電子吸引性基である。好ましくは、 σ_{α} 値が0.3以上0.80以下、より好ましくは0.40以上0.75以下の電子吸引性基である。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則によりもとめられた置換基定数には σ_{α} 値と σ_{β} 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載があるが、例えばJ. A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域増刊」、122号、96~103頁、1979年(南江堂)、Chemical Reviews、91卷、165~195頁、1991年に詳しい。本発明においてR₁およびR₂は σ_{α} 値により規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれる限り包含されることは勿論である。

【0016】 σ_{α} 値が0.2以上1.0以下の電子吸引性基であるR₁及びR₂の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルフアモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、 σ_{α} 値0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、複素環基、塩素原子、臭素原子、アゾ基、またはセレノシアネート基が挙げられる。これらの置換基のうちさらに置換を有することが可能な基は、後述するR_aで

挙げるような置環基をさらに有しても良い。

【0017】尚、脂肪族オキシカルボニル基は、その脂肪族部位が直鎖状、分岐鎖状または環状でもよく、飽和でも不飽和結合を含んでいてもよい脂肪族部位であり、脂肪族オキシカルボニル基は、アルコキシカルボニル、シクロアルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルキニルオキシカルボニル、シクロアルケニルオキシカルボニル等を含むものである。以下上記と同義で脂肪族という言葉を用いる。

【0018】代表的な σ 値が0.2以上1.0以下の電子吸引性基の σ 値を挙げると、臭素原子(0.23)、塩素原子(0.23)、シアノ基(0.66)、ニトロ基(0.78)、トリフルオロメチル基(0.54)、トリブロモメチル基(0.29)、トリクロロメチル基(0.33)カルボキシル基(0.45)、アセチル基(0.50)、ベンゾイル基(0.43)、アセチルオキシ基(0.31)、トリフルオロメタンスルホニル基(0.92)、メタンスルホニル基(0.72)、ベンゼンスルホニル基(0.70)、メタンスルフィニル基(0.49)、カルバモイル基(0.36)、メトキシカルボニル基(0.45)、エトキシカルボニル基(0.45)、フェノキシカルボニル基(0.44)、ピラゾリル基(0.37)、メタンスルホニルオキシ基(0.36)、ジメトキシホスホリル基(0.60)、スルファモイル基(0.57)などである。

【0019】R₁の置換基の例として好ましくはシアノ基、脂肪族オキシカルボニル基(炭素数2~36の直鎖または分岐鎖アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、シクロアルケニルオキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、2-エチルヘキシロキシカルボニル、sec-ブチルオキシカルボニル、オレイルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、プロパギルオキシカルボニル、シクロベンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)、ジアルキルホスホノ基(炭素数2~36のジアルキルホスホノ基であり、例えば、ジメチルホスホノ、ジエチルホスホノ、アルキルもしくはアリールスルホニル基(炭素数1~36のアルキルまたはアリールスルホニル基であり例えば、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、フッ素化アルキル基(炭素数1~36のフッ素化アルキル基であり、例えばトリフルオロメチル)を表す。R₂の置換基として特に好ましくは、シアノ基、脂肪族オキシカルボニル基、フッ素化アルキル基であり、最も好ましくはシアノ基である。

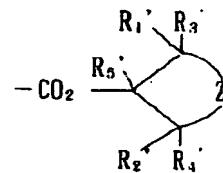
【0020】R₃の置換基の例として好ましくは、R₁で挙げたような脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル

基(炭素数1~36のカルバモイル基であり、例えばジエチルカルバモイル、ジオクチルカルバモイル)、スルファモイル基(炭素数1~36のスルファモイル基であり、例えばジメチルスルファモイル、ジブチルスルファモイル)、R₄で挙げたようなジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基(炭素数12~48のジアリールホスホノ基であり、例えばジフェニルホスホノ、ジ(p-トルイルホスホノ)、R₅で挙げたようなフッ素化アルキル基を表す。R₆の置換基として特に好ましくは、

10 下記一般式(2)で表される脂肪族オキシカルボニル基である。

【0021】

【化5】



一般式(2)

20 【0022】式中R₁'、R₂'は炭素数36以下の脂肪族基を表し、例えば炭素数1~36の、直鎖または分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、トリデシル、シクロベンチル、シクロヘキシルを表す。R₃'、R₄'として好ましくは炭素数3~30の分岐鎖または環状のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数4~16の3級アルキル基であり、特に好ましくは、tert-30-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基である。R₅'、R₆'、R₇'は水素原子または脂肪族基を表す。脂肪族基としては、先にR₁、R₂'で挙げた基が挙げられる。R₃'、R₄'、R₅'は好ましくは水素原子である。

【0023】Zは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、この環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。非金属原子として好ましくは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子または炭素原子であり、さらに好ましくは炭素原子である。

【0024】Zで形成される環としては、例えばシクロペタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピペラジン環、オキサン環、チアン環等が挙げられ、これらの環は後述するR₆で表されるような置換基で置換されていてよい。Zで形成される環として好ましくは置換されてもよいシクロヘキサン環であり、特に好ましくは、4位が炭素数1~24のアルキル基(後述するR₆で表されるような置換基で置換されていてよい)で置換されたシク

ロヘキサン環である。

【0025】R₁とR₂の組み合わせとして好ましくは、一方がシアノ基でかつ他方がフッ素化アルキル基若しくは脂肪族オキシカルボニル基である。特に好ましくは、一方がシアノ基でかつ他方が脂肪族オキシカルボニル基である。この時、他方は好ましくは、分岐鎖を有するアルコキシカルボニル基、若しくは環状のアルコキシ基を有するシクロアルコキシカルボニル基であり、特に好ましくは一般式(2)で表されるシクロアルコキシカルボニル基である。最も好ましくは、R₁がシアノ基でR₂が一般式(2)で表されるシクロアルコキシカルボニル基である。

【0026】R₁は置換基を表し、nはそれぞれ0～4の整数を表す。R₂で表される置換基としては例えばハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、ホルミル基、脂肪族基、アリール基、複素環基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アミノ基、アニリノ基、複素環アミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、スルホニル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルファモイルオキシ基、シリルオキシ基、イミド基、スルフィニル基、ホスホリル基、ホスホニル基等が挙げられる。ここで挙げた置換基の中でさらに置換可能な基はここに挙げたような置換基でさらに置換されていても良い。

【0027】さらに詳しくは、R₁はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、ホルミル基、脂肪族基(好ましくは炭素数1～36の脂肪族基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、トリデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくは炭素数6～36のアリール基で、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル)、複素環基(好ましくは炭素数1～36の、5から8員環の複素環基で、例えば2-エニル、4-ピリジル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-2-イル)、脂肪族オキシ基(好ましくは炭素数1～36の脂肪族オキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、1-ブトキシ、2-ブトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～36のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-ナフトキシ)、複素環オキシ基(好ましくは炭

素数1～36の複素環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-フリルオキシ)、

【0028】アシルアミノ基(好ましくは炭素数1～36のアシルアミノ基で、例えば、アセトアミド、ベンズアミド)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～36のスルホニルアミノ基で、例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ)、アミノ基(好ましくは炭素数1～36のアミノ基で、例えば、アミノ、N-メチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N、N-ジオクタデシルアミノ)、アニリノ基(好ましくは炭素数6～36のアニリノ基で、例えば、アニリノ、N-メチルアニリノ)、複素環アミノ基(好ましくは炭素数1～36の複素環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ基)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～36のウレイド基で、例えば、N、Nジメチルウレイド、N-フェニルウレイド)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1～36のスルファモイルアミノ基で、例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-エチルスルファモイルアミノ)、脂肪族チオ基(好ましくは炭素数1～36の脂肪族チオ基で、例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数1～36のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ)、複素環チオ基(好ましくは炭素数1～36の複素環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオ、1-フェニルテトラゾリルチオ)、脂肪族オキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数1～36の脂肪族オキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ)、

【0029】アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数6～36のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基)、カルバモイル基(炭素1～36のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル)、スルファモイル基(好ましくは炭素数1～36のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、アシル基(好ましくは炭素数1～36のアシル基で、例えば、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～36のアルキルまたはアリールスルホニル基で、例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、脂肪族オキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～36の脂肪族オキシカルボニル基で、例えば、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6～36のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル)、アゾ基(好ましくは炭素数1～36のアゾ基で、

40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50

例えば、フェニルアゾ)、

【0030】アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～3のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ、ビバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1～3のカルバモイルオキシ基で、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-ブチルカルバモイルオキシ)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1～3のスルファモイルオキシ基で、例えば、N,N-ジエチルスルファモイルオキシ、N-プロピルスルファモイルオキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1～3のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ)、イミド基(好ましくは炭素数4～3のイミド基で、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～3のアルキルスルフィニル基またはアリールスルフィニル基で、例えば、ブタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、ホスホリル基(好ましくは炭素数1～3のホスホリル基で、例えば、ジフェニオキシホスホリル、ジオクチルオキシホスホリル、ジフェニルホスホリル)、ホスホニル基(好ましくは炭素数1～3のホスホニル基で、例えば、フェニルホスホニル)等を表す。

【0031】Qは-NHCO-、-NHS-、-CONH-または-SO₂NH-を表す。R_aは-NHCOR_a (R_aは水素原子、脂肪族基、アリール基、複素環基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、脂肪族若しくはアリールアミノ基を表す。)、-NHSO₂R_a (R_aは脂肪族基、アリール基または複素環基を表す。)、-CONHR_a (R_aは水素原子、脂肪族基、アリール基、または複素環基を表す。)または-SO₂NHR_a (R_aは上記と同義)を表す。

【0032】R_aで表される脂肪族基は、炭素数1から3の脂肪族基であり、R_bで表されるような置換基で置換されていても良い。好ましくは炭素数6から3の直鎖のアルキル基である。(例えば、ヘプチル、デシル、ペントデシル、ヘptaデシル)

R_aで表されるアリール基は炭素数6から3のアリール基であり、R_bで表されるような置換基で置換されていても良い。(例えば、フェニル、1-ナフチル、2-オクチルオキシフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-ドデシルオキシフェニル、3-ドデシルカルボニルアミノフェニル)

R_aで表される複素環基は、炭素数1から3の複素環基であり、R_bで表されるような置換基で置換されていても良い。好ましくは5から8員の複素環基である。(例えば、2-チエニル、4-ピリジル、2-フリル)

【0033】R_aで表される脂肪族オキシ基は、炭素数1から3の脂肪族オキシ基であり、R_bで表されるような置換基で置換されていても良い。好ましくは炭素数

6から36の直鎖のアルコキシ基である。(例えば、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、オクタデシルオキシ)

R_aで表されるアリールオキシ基は炭素数6から36のアリールオキシ基であり、R_bで表されるような置換基で置換されていても良い。(例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、4-オクチルオキシフェノキシ、4-ヘキシルフェノキシ、3-オクタデシルオキシフェノキシ)

10 R_aで表される脂肪族若しくはアリールアミノ基は、炭素数1から36の脂肪族若しくはアリールのアミノ基であり、R_bで表されるような置換基で置換されていても良い。好ましくは炭素数6から36の直鎖アルキルアミノ基である。(例えば、N-ヘキシルアミノ、N-オクチルアミノ、N-オクタデシルアミノ、N,N-ジオクチルアミノ、N-(4-ノニルオキシ)フェニルアミノ、N,N-ジフェニルアミノ、N-デシル、N-フェニルアミノ)

R_aは好ましくは炭素鎖6から36の直鎖アルキル基、

20 直鎖アルコキシ基もしくは炭素鎖6から36の直鎖のアルキル基またはアルコキシ基で置換されたアリール基であり、より好ましくは炭素鎖6から36の直鎖アルキル基である。

【0034】R_aおよびR_bで表される脂肪族基、アリール基および複素環基は、それぞれR_aで表される脂肪族基、アリール基および複素環基と同義である。R_bは置換基を表し、mは0から4の整数を表す。R_cはR_bと同義である。

【0035】Xは水素原子または発色現像薬の酸化体と

30 のカップリングにより離脱し得る基(以下、単に離脱基と呼ぶ)を表す。Xが離脱基を表すとき、該離脱基はハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ(例えば、フェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ)、ナフチルオキシ)、複素環オキシ基(例えば、5-フェニルテトラゾリルオキシ、2-ベンゾチアゾリルオキシ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルキル、アリール、若しくは複素環スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ)、ジアルキル若しくはジアリールホスホスホノオキシ基(例えば、ジメチルホスホノオキシ、ジフェニルホスホノオキシ)、ジアルキル若しくはジアリールホスフィノオキシ基(例えば、ジメチルホスフィノオキシ)、

40 【0036】アルキル、アリール、若しくは複素環スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、トルエンスルホニル、テトラゾリルスルホニル)、アルキル、アリール、若しくは複素環スルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル、エチルスルフィニル、テトラゾリルスル

フィニル)、アシルアミノ基(例えば、ジクロロアセチルアミノ、ヘptaフルオロブチルアミノ)、アルキル、アリール、若しくは複素環スルホンアミド(例えば、メタンスルホンアミド、トリフルオロメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ)、アルキル、アリール、若しくは複素環チオ基(例えば、エチルチオ、フェニルチオ、テトラソリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、窒素原子でカッピング位と結合する5員若しくは6員の含窒素複素環基(例えば、イミダソリル、ピラソリル、トリアソリル、テトラソリル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、フタルイミド)、アリールアゾ基(例えば、フェニルアゾ)などである。

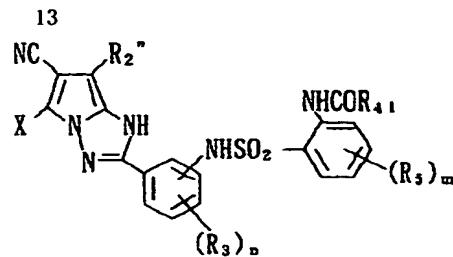
【0037】Xは好ましくは水素原子、塩素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基またはカルバモイルオキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、アシルオキシ基、ア

*ルコキシカルボニルオキシ基またはカルバモイルオキシ基である。

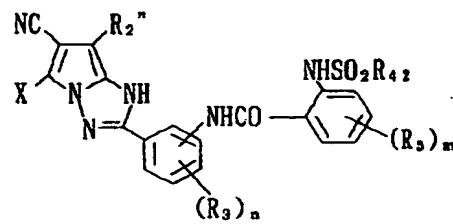
【0038】一般式(1)で表されるカプラーは、R₁～R₅またはXの基が一般式(1)で表されるカプラーの残基を含有していて2量体以上の多量体を形成している、R₁～R₅またはXの基が高分子鎖を含有していて単重合体もしくは共重合体を形成していてもよい。高分子鎖を含有している単重合体もしくは共重合体とは一般式(1)で表されるカプラーの残基を有する付加重合体10 エチレン型不飽和化合物の単独もしくは共重合体が典型例である。この場合、一般式(1)で表されるカプラーの残基を有するシアン発色繰り返し単位は重合体中に一種類以上含有されていてもよく、共重合成分としてアクリル酸エスチル、メタクリル酸エスチル、マレイン酸エスチル等のような芳香族一級アミン現像薬の酸化体とカッピングしない非発色性のエチレン型モノマーの一種または一種以上を含む共重合体であってもよい。本発明のカプラーの好ましい態様は一般式(3)又(4)で表されるカプラーであり、特に好ましくは一般式(5)または(6)で表されるカプラーである。

【0039】

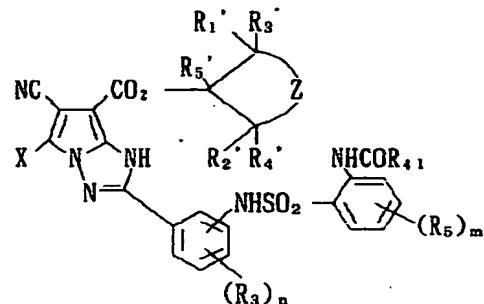
【化6】



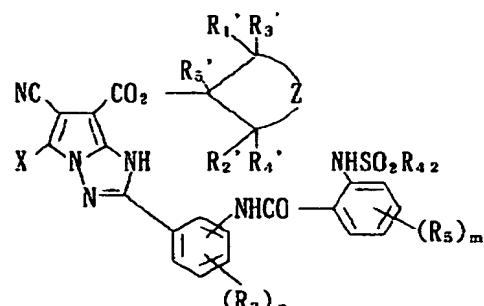
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



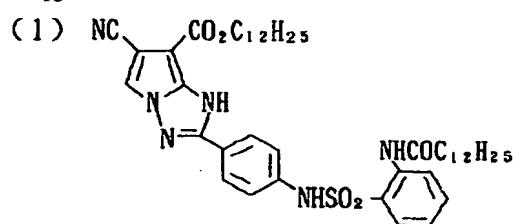
一般式(6)

【0040】一般式(3)および(4)においてR₃、R₄₁、R₄₂、R₅、X、nおよびmは上記と同義であり、R₂'はエステル基を表す。また、一般式(5)および(6)においてR₃、R₄₁、R₄₂、R₅、R₁'～R₅'、Z、X、nおよびmは上記と同義である。以下*

*に本発明のカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

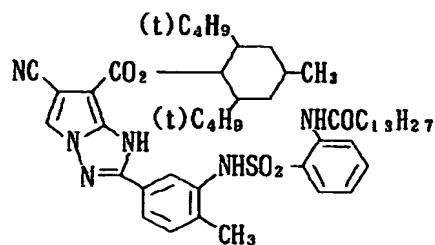
40 【0041】
【化7】

15

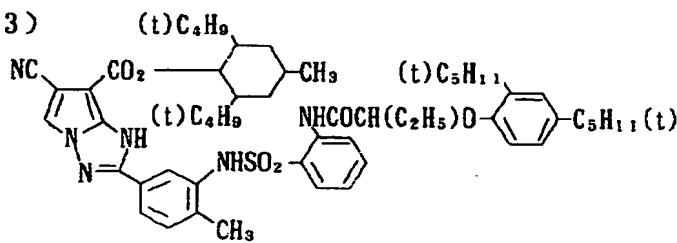


16

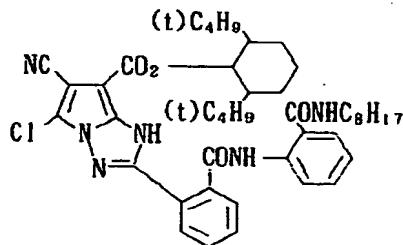
(2)



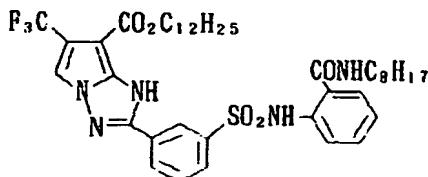
(3)



(4)



(5)



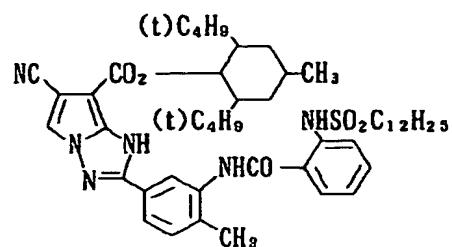
【0042】

【化8】

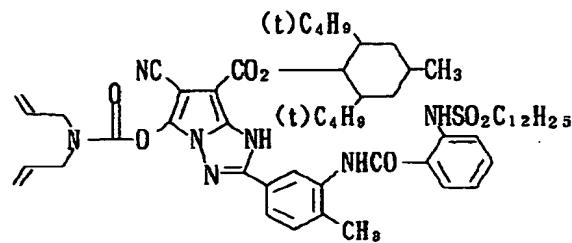
17

18

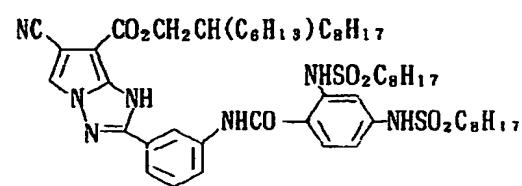
(6)



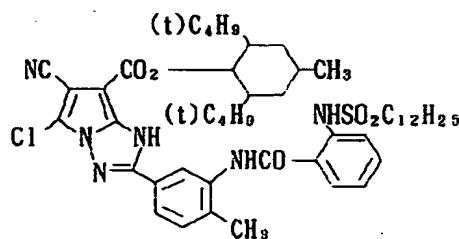
(7)



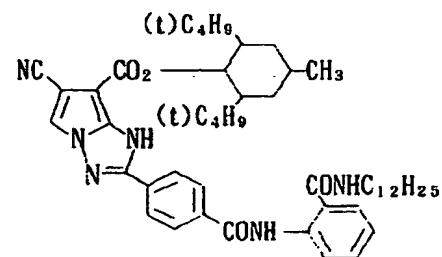
(8)



(9)



(10)



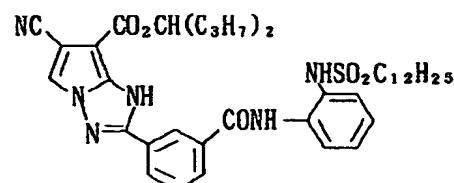
【0043】

【化9】

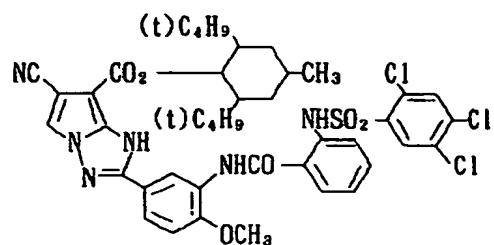
19

20

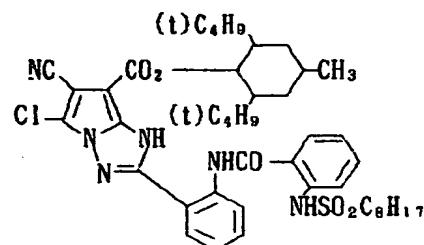
(11)



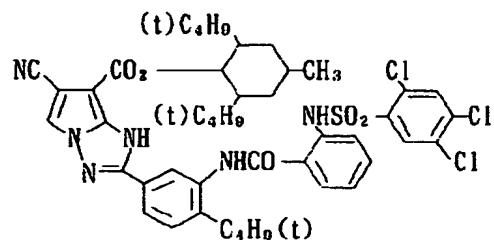
(12)



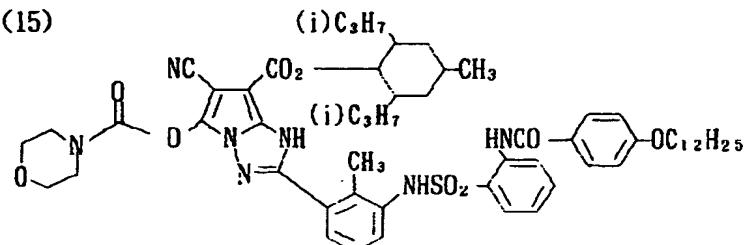
(13)



(14)



(15)

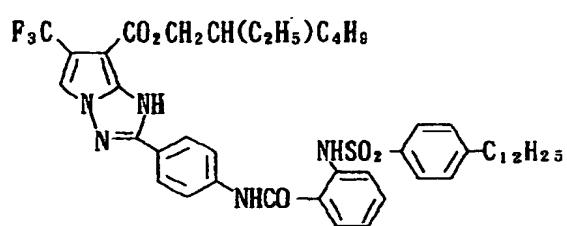


【0044】

【化10】

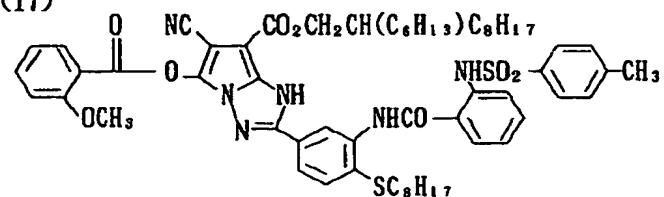
21

(16)

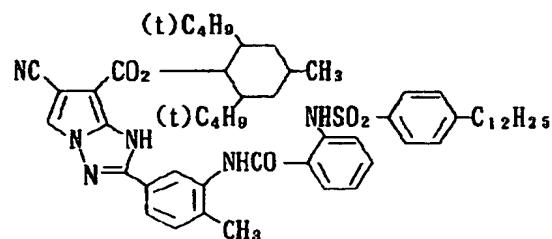


22

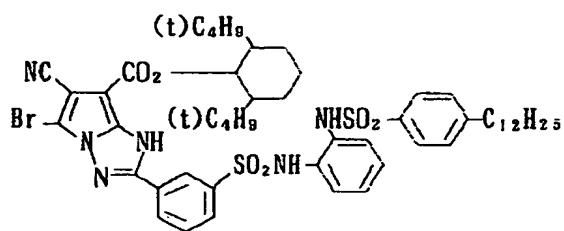
(17)



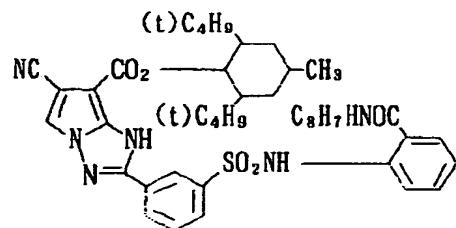
(18)



(19)



(20)

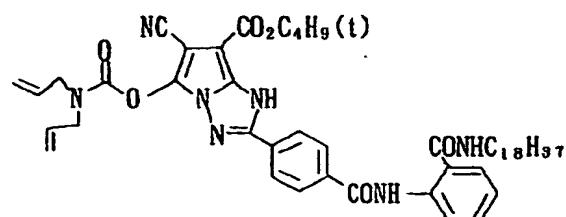


[0045]

【化 1 1】

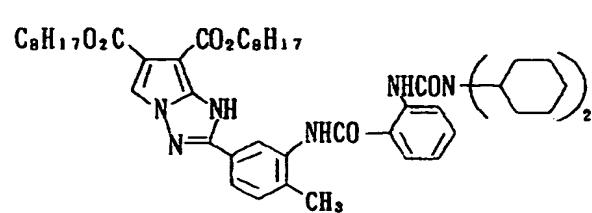
23

(21)

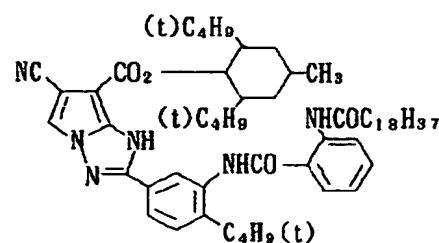


24

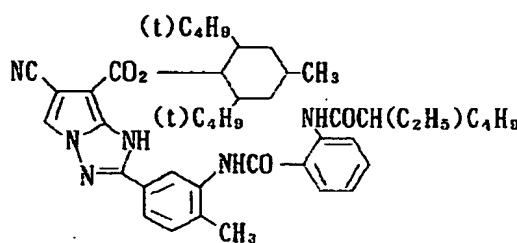
(22)



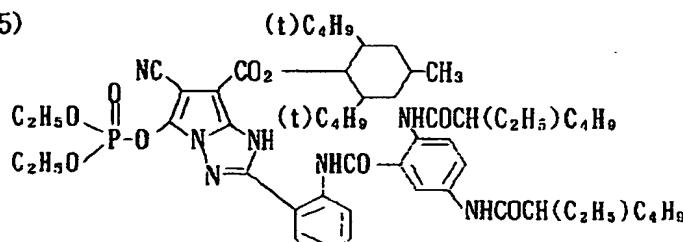
(23)



(24)



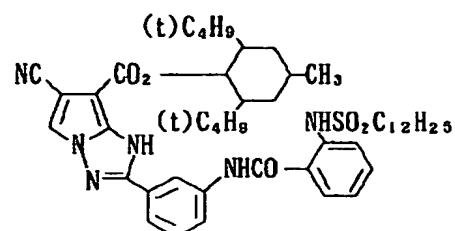
(25)



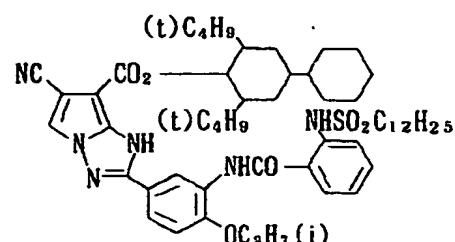
[0046]

【化 1 2】

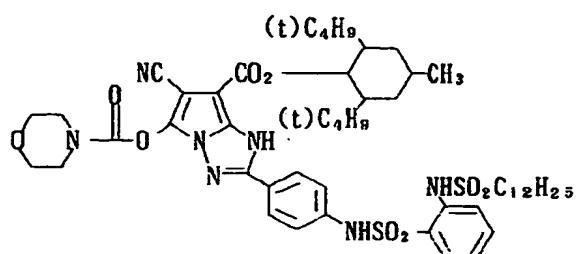
(26)



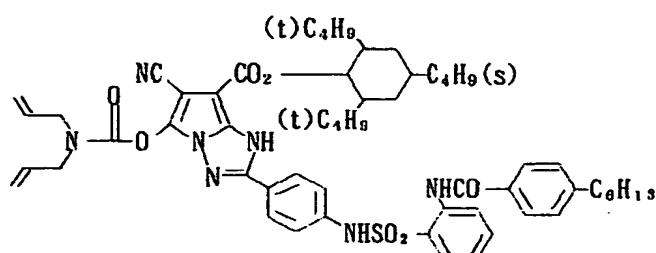
(27)



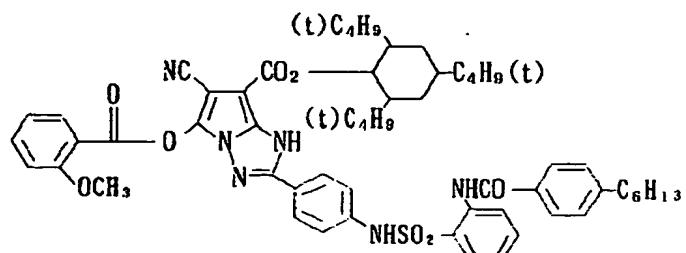
(28)



(29)



(30)

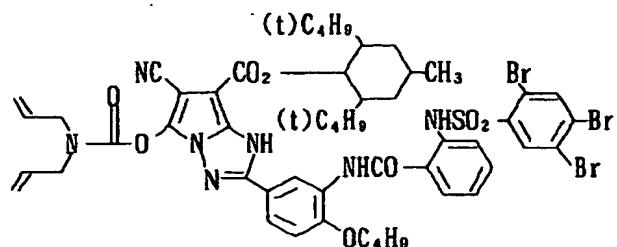


【0047】

【化13】

27

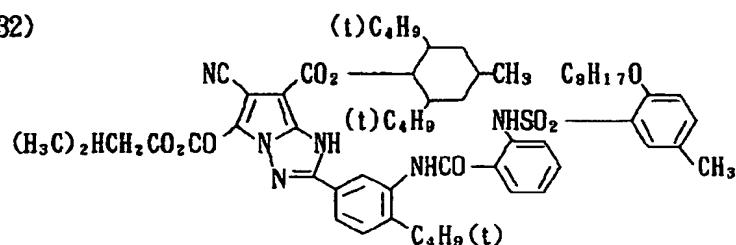
(31)



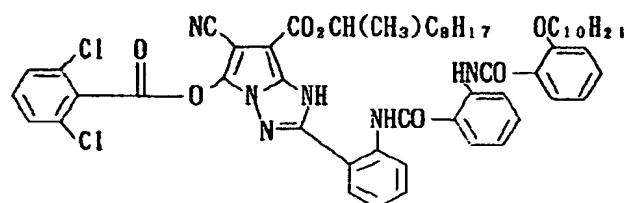
28

(15)

(32)



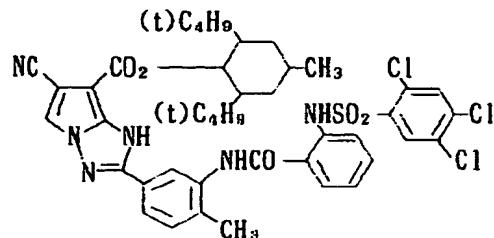
(33)



(34)



(35)

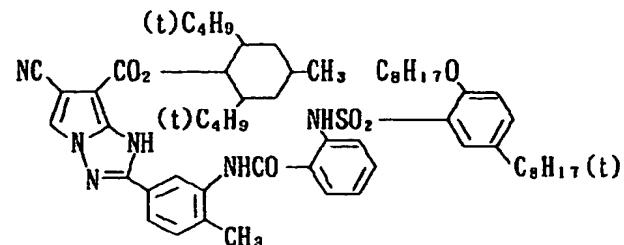


【0048】

【化14】

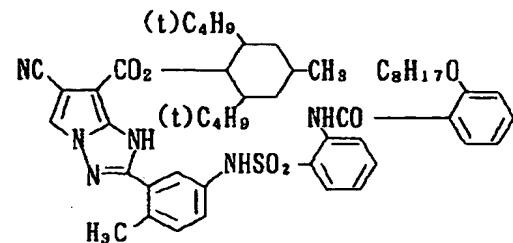
29

(36)

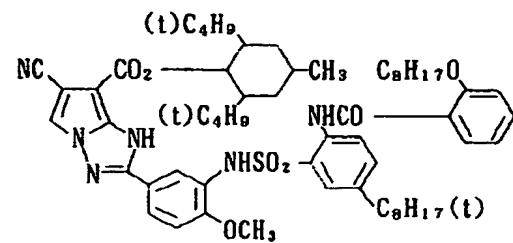


30

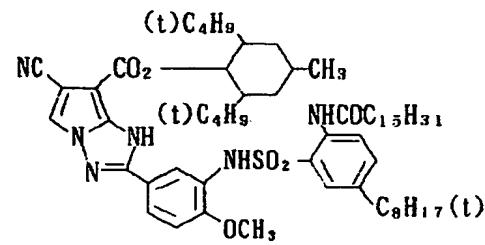
(37)



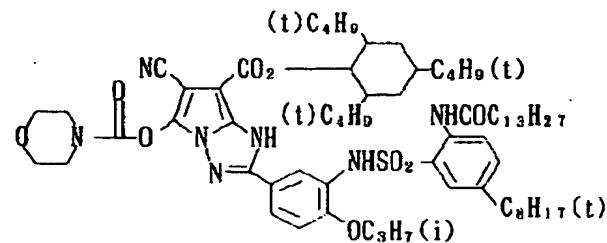
(38)



(39)



(40)

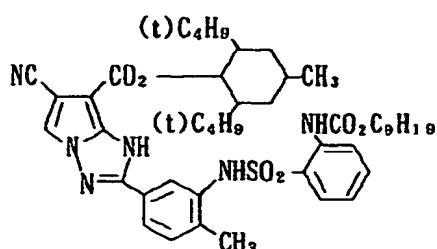


【0049】

【化15】

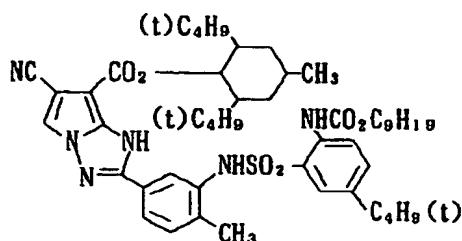
31

(41)

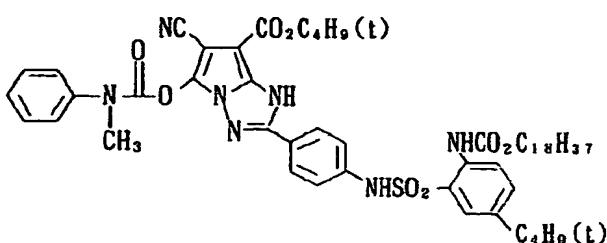


32

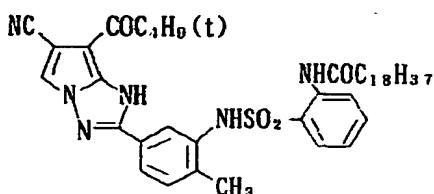
(42)



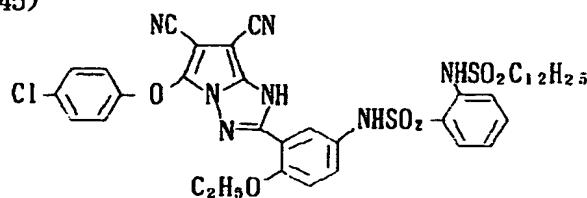
(43)



(44)



(45)

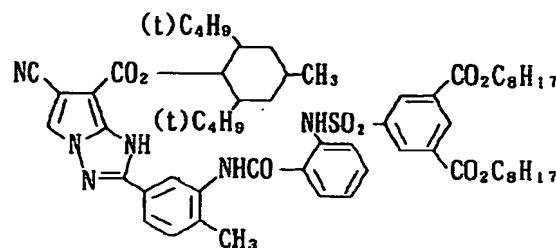


【0050】

【化16】

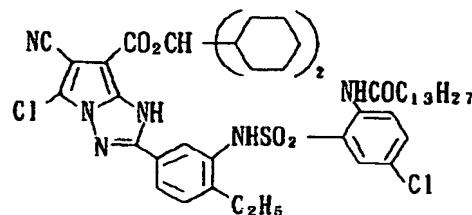
33

(46)

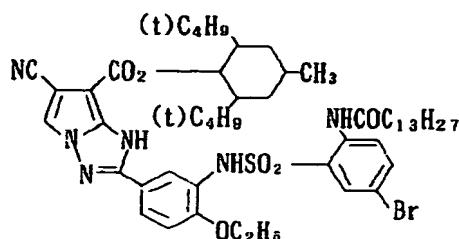


34

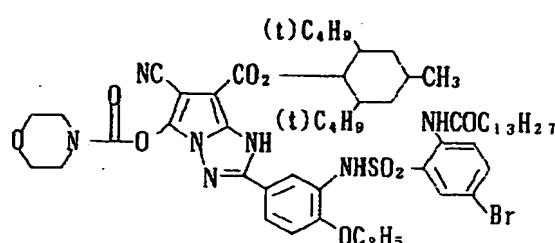
(47)



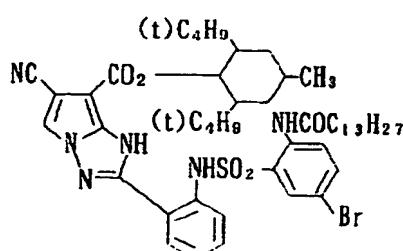
(48)



(49)



(50)



【0051】本発明のカプラーの合成は、例えば欧州特許0491197A1号、同0545300A1、同0484909A1号、米国特許5164289号、特開平5-202004号、同5-202049号、同7-48376号および同7-330771号などに記載の方法、それらに引用されている文献または類似の方法によって合成することができる。

* 【0052】次に本発明に係わるカプラーの具体的合成法を述べる。

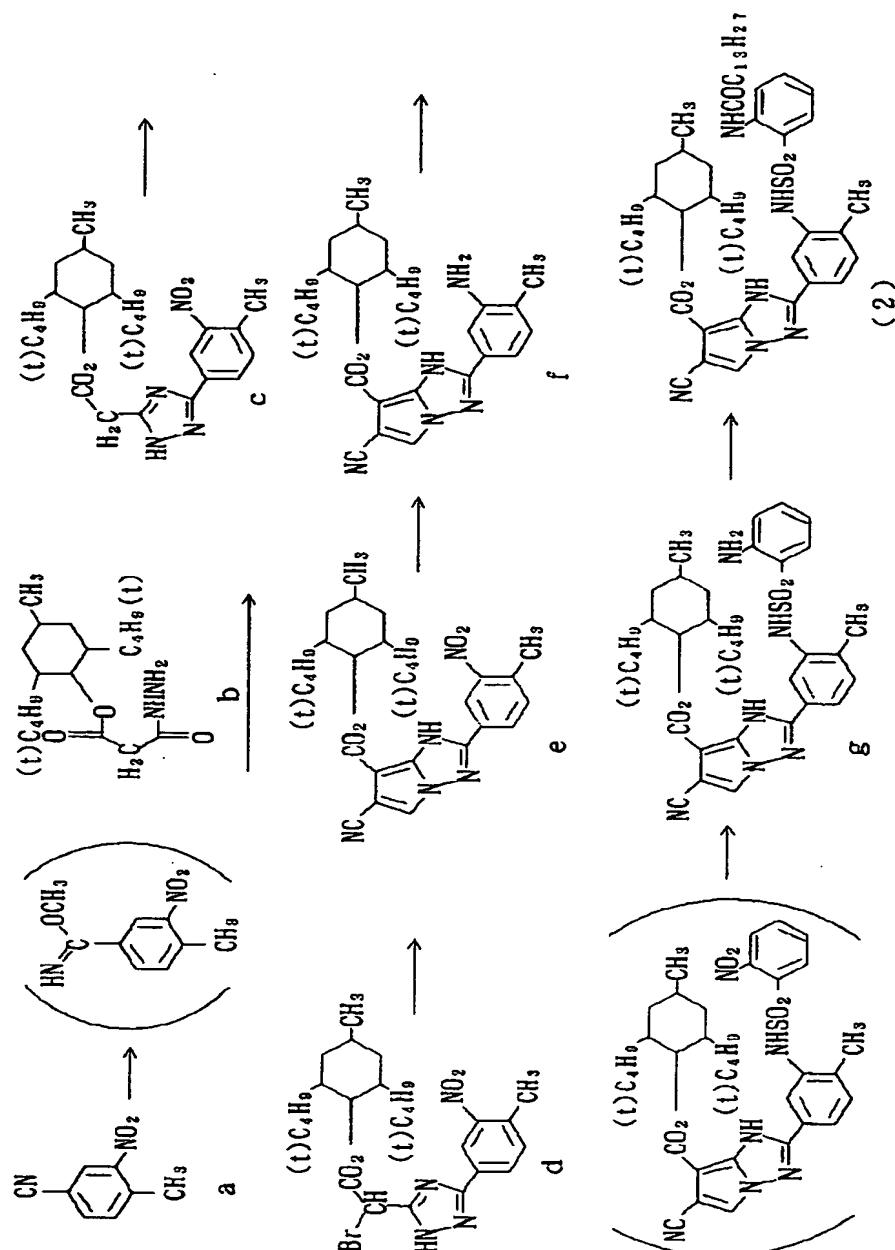
(合成例1) 例示化合物(2)の合成

下記スキーム1に従って例示化合物(2)の合成を行った。

【0053】

【化17】

*



【0054】化合物cの合成

3-ニトロ-4-メチルベンゾニトリルa (25g, 0.155モル) のメタノール(120ml) 溶液に室温にてナトリウムメチラート28%メタノール溶液 (30g, 0.155モル) を滴下した。室温にて1時間攪拌した後、冷蔵庫 (-5°C~0°C) にて1日放置した。0°C以下の温度で酢酸 (19g) を滴下して中和した後、ヒドラジドb (53g, 0.16モル) を添加した。室温にて3時間攪拌した後、溶媒を減圧にて留去した。濃縮残さにトルエン (400ml) を加え、生成する水を除去しながら還流温度にて3時間攪拌した。冷却後、反応液に酢酸エチルおよび水をそれぞれ800ml

加え、30分攪拌した。分液後、有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することにより化合物c (45g, 96ミリモル, 62%)を得た。

【0055】化合物dの合成

化合物c (20g, 42.5ミリモル) と2,6-ルチジン (5.5ml, 47ミリモル) の酢酸エチル (200ml) 溶液に室温にて臭素 (7.3g, 46ミリモル) を滴下後、70°Cにて30分攪拌した。反応液を室温まで冷却後、1N塩酸水 (200ml) を添加した。有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫

酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル／ヘキサンから再結晶することにより化合物d (20g, 36ミリモル, 84%)を得た。

【0056】化合物eの合成

化合物d (11.5g, 21ミリモル)、2,3-ジブロモプロピオニトリル(5.9g, 27.6ミリモル)、リチウムクロリド(4.5g, 1.1ミリモル)のジメチルアセトアミド(120ml)溶液に0℃にてトリエチルアミン(16ml, 116ミリモル)を滴下した後、室温にて1時間攪拌した。反応液を酢酸エチル(200ml)／希塩酸水(200ml)に注加した。有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをアセトニトリルから再結晶することにより化合物e (5.5g, 10.6ミリモル, 50%)を得た。

【0057】化合物fの合成

化合物e (5.2g, 10ミリモル)、還元鉄(10g)および塩化アンモニウム(1g)をイソプロピルアルコール(100ml)／水(10ml)に分散し、還流温度にて1時間攪拌した後、セライト濾過した。濾液を約30mlまで濃縮した後、水(30ml)を加えた。析出した結晶を濾過することにより化合物f (4.5g, 9.2ミリモル, 92%)を得た。

【0058】化合物gの合成

化合物f (4.5g, 9.2ミリモル)、2-ニトロベンゼンスルホニルクロリド(4.5g, 20ミリモル)およびピリジン(1.8ml, 22ミリモル)のアセトニトリル(50ml)溶液を70℃にて5時間攪拌した。反応液を酢酸エチル(50ml)／希塩酸水(50ml)に注加した。有機層を水および*

* 飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さに還元鉄(10g)、塩化アンモニウム(1g)およびイソプロピルアルコール(100ml)／水(10ml)を加え、還流温度にて1時間攪拌した後、セライト濾過した。濾液を約30mlまで濃縮した後、酢酸エチル(100ml)および水(100ml)を加えた。有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラムクロマトグラフ(展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン=1/1)で精製した後、さらに酢酸エチル／ヘキサンから再結晶することにより化合物g (3.6g, 5.6ミリモル, 61%)を得た。

【0059】例示化合物(2)の合成

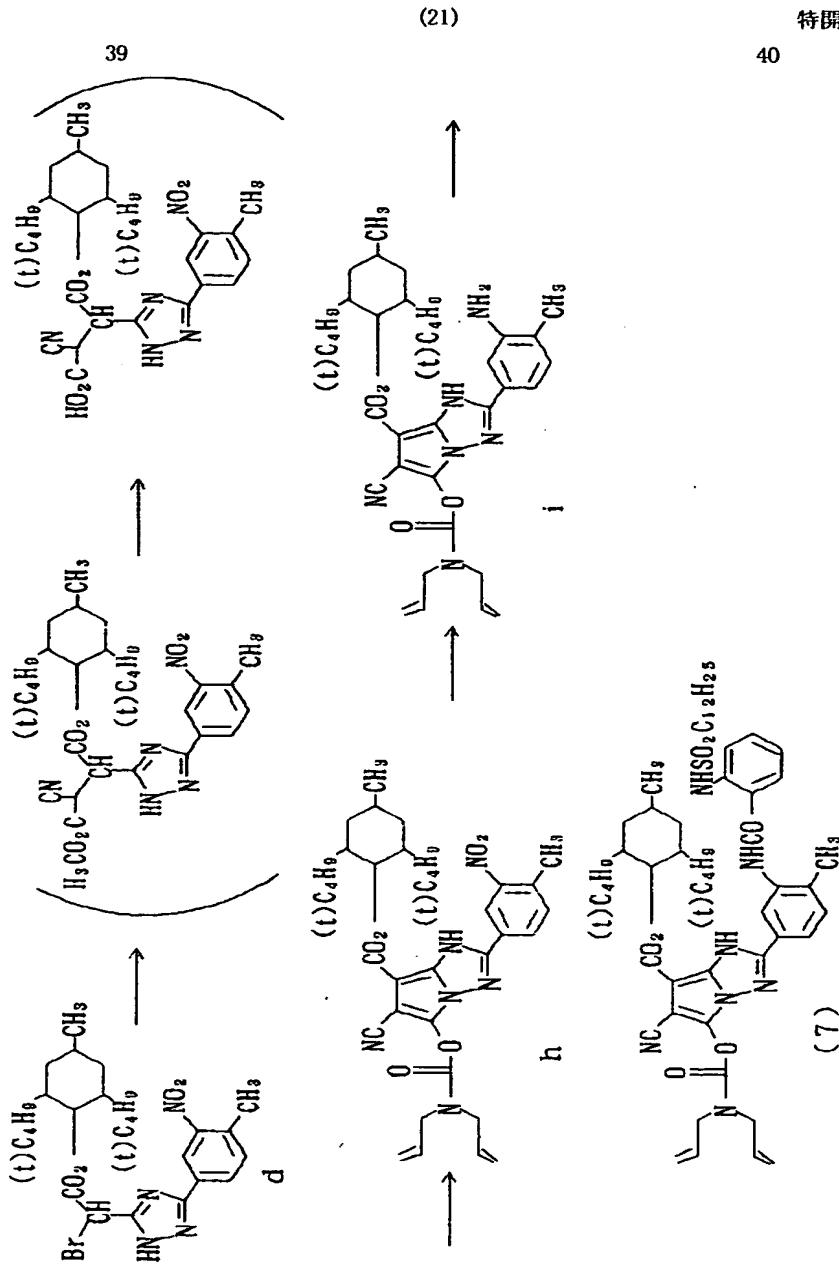
化合物g (1.7g, 2.64ミリモル)およびテトラデカノイルクロリド(0.78g, 3.16ミリモル)のジメチルアセトアミド(10ml)溶液を70℃にて30分攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル(50ml)／希塩酸水(50ml)に注加した。有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル／ヘキサンから再結晶することにより例示化合物(2) (2.0g, 2.34ミリモル, 88%)を得た。

【0060】(合成例2) 例示化合物(7)の合成

下記スキーム2に従って例示化合物(7)の合成を行った。

【0061】

【化18】

【0062】化合物 **h** の合成

60%水素化ナトリウム (1.2g, 30ミリモル) のジメチルアセトアミド (30ml) 分散液に室温にてシアノ酢酸メチル (3.3g, 33ミリモル) を滴下した。室温にて15分攪拌した後、0℃まで冷却し、化合物 **d** (8.2g, 15ミリモル) のジメチルアセトアミド (40ml) 溶液をゆっくり滴下した。反応液を室温にて15分攪拌した後、酢酸エチル (150ml) / 希塩酸水 (150ml) に注加した。有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをテトラヒドロフラン (40ml) / メタノール (40ml) に溶解し、室温にて水酸化ナトリウム (5g) 水 (25ml) 溶液を滴下した。室温にて2時間攪拌した後、酢酸エチル (150ml) / 希塩酸水 (150ml) に注加した。有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さジメチルアセトアミド (80ml) / ピリ

ジン (8ml) に溶解し、0℃にてジアリカルバモイルクロリド (5.4g, 33ミリモル) を滴下した。反応液を室温にて3時間攪拌した後、酢酸エチル (120ml) / 希塩酸水 (120ml) に注加した。有機層を希塩酸水、水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル / ヘキサンから再結晶することにより化合物 **h** (4.8g, 7.3ミリモル, 49%)を得た。

【0063】化合物 **i** の合成

化合物 **h** (4.8g, 7.3ミリモル) の酢酸 (30ml) / ジメチルアセトアミド (4.5ml) 溶液に60℃にて無水塩化第一スズ (9.5g, 50ミリモル) を添加し、60℃にて20分攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル (150ml) / 希塩酸水 (150ml) に注加した。不溶物を濾過した後、有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エ

チル/ヘキサンから再結晶することにより化合物 i (3.9g, 6.2ミリモル, 85%)を得た。

【0064】例示化合物(7)の合成

化合物 i (2g, 3.2ミリモル) および 2-(ドデシルスルホンアミノ) 安息香酸クロリド (1.5g, 3.9ミリモル) のジメチルアセトアミド (10ml) 溶液を70°Cにて30分攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチル (50ml) / 希塩酸水 (50ml) に注加した。有機層を水および飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラムクロマトグラフ (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/2~1/1) で精製した後、酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することにより例示化合物(7) (2.45g, 2.5ミリモル, 77%)を得た。

【0065】本発明のカプラーは、種々の公知分散法により感光材料に導入でき、高沸点有機溶媒 (必要に応じて低沸点溶媒を併用) に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハログン化銀乳剤に添加する水中油滴分散法が好ましい。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。また、ポリマーフ分散法のひとつとしてのラテックス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願第(OL S) 2, 541, 274号、同2, 541, 230号、特公昭53-41091号及び欧州特許公開第029104号などに記載されており、また有機溶媒可溶性ポリマーによる分散についてはPCT国際公開第WO 88/00723号明細書に記載されている。

【0066】前述の水中油滴分散法に用いることのできる高沸点溶媒としては、フタール酸エステル類 (例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1, 1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸またはホスホン酸のエステル類 (例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロレシルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリー-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル類 (例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類 (例えば、N, N-ジエチルドデカノアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類 (例えば、イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール)、脂肪族エステル類 (例えば、コハク酸ジブチキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テ

トラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルトシレート)、アニリン誘導体 (例えば、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン)、塩素化パラフィン類 (塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類 (例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類 (例えば、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類 (例えば、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類 (例えば、ジ-(2-エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)等が挙げられる。また、上記高沸点溶媒以外に、例えば特開平6-25803に記載の化合物を高沸点溶媒として用いることも好ましい。また補助溶媒としては沸点が30°C以上約160°C以下の有機溶剤 (例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド) を併用してもよい。

【0067】本発明の感光材料は支持体上に、本発明のカプラーを含有する層を少なくとも1層有すればよく、本発明のカプラーは感光性乳剤層または非感光性層のいずれに含有させても良いが、好ましくは感光性乳剤層に含有させる。本発明の感光材料はイエローカプラーを含む青感性乳剤層、マゼンタカプラーを含む緑感性乳剤層、シアンカプラーを含む赤感性乳剤層を有していることが好ましく、これらは支持体に近い側から赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、青感性乳剤層の順に塗設されていても、逆に青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層の順でも、またその他の順で塗設されていても良い。各感光性乳剤層は少なくとも1層の感光性乳剤層からなるが、それぞれの感光性層が感度の異なる2層以上の感光性乳剤層からなるユニット構成であることも好ましく、更に各ユニットは感度の異なる3層の感光性乳剤層を有していることが好ましい。感光性層が感度の異なる複数の感光性乳剤層からなるユニット構成である場合、支持体に近い側から低感度乳剤層、高感度乳剤層の順で塗設されていることが好ましい。

【0068】本発明のカプラーの感光材料中の含有量は感光材料1m²あたり0.01~10.0gであり、好ましくは0.1~3.0gである。また感光性乳剤層に含有させる場合同一層のハログン化銀1モルに対し、1×10⁻³モル~1モルが適当であり、好ましくは2×10⁻³~5×10⁻³モルである。本発明の感光材料には、必要に応じて競争化合物 (画像形成カプラーと競争して発色現像薬酸化体と反応し、かつ色素画像を形成しない化合物) を併用することも好ましい。競争化合物として

は、ハイドロキノン類、カテコール類、ヒドラジン類、スルホンアミドフェノール類などの還元性化合物、または発色現像葉酸化体とカップリングするが実質的にカラ一画像を形成しない化合物（例えばドイツ特許1,155,675号、英国特許861,138号、米国特許3,876,428号、同3,912,513号に開示されたような無呈色カプラー、あるいは特開平6-83002号に開示されたような流出カプラーなど）が挙げられる。

【0069】競争化合物は、本発明のシアンカプラーを含有する感光性乳剤層または直接隣接する層に添加することが好ましく、特に好ましくは本発明のシアンカプラーと同一の感光性乳剤層に添加する。競争化合物の添加量は感光材料1gあたり0.01g～10gであり、好ましくは0.10g～1.0gであって、本発明のシアンカプラーに対して1～500モル%、好ましくは50～300モル%で使用する。競争化合物をシアンカプラーと同一の感光性乳剤層に添加するときは、該競争化合物*

項目

1) 層構成

2) ハロゲン化銀乳剤

3) イエローカプラー

4) マゼンタカプラー

5) 併用し得るシアンカプラー

6) ポリマーカプラー

7) カラードカプラー

8) 機能性カプラー

9) 防腐・防黴剤

10) ホルマリン
スカベンジャー11) 併用し得るその他
の添加剤

12) 分散方法

13) 支持体

14) 膜厚・膜物性

15) 発色現像工程

16) 脱銀工程

17) 自動現像機

18) 水洗・安定工程

* 物は、発色現像葉酸化体とカップリングするが実質的にカラー画像を形成しない化合物であることが好ましく、特に流出カプラーが好ましい。

【0070】また本発明の感光材料においては同一感光性の感光性ユニット中に非発色性の中間層を塗設する事も好ましく、さらに該中間層には上記競争化合物として選択しうる化合物を含有させることも好ましい。

【0071】本発明のハロゲン化銀写真乳剤、およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) や同37038 (1995年) に記載されたものが使用できる。これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436,938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0072】

該当箇所

第146頁34行目～第147頁25行目

第147頁26行目～第148頁12行目

第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目

第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421,453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目

第149頁29行目～33行目；欧州特許第432,804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目

第149頁34行目～38行目；欧州特許第435,334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目

第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目

第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435,334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目

第150頁25行目～28行目

第149頁15行目～17行目

第153頁38行目～47行目；欧州特許第421,453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行目～第37頁40行目

第150頁4行目～24行目

第150頁32行目～34行目

第150頁35行目～49行目

第150頁50行目～第151頁47行目

第151頁48行目～第152頁53行目

第152頁54行目～第153頁2行目

第153頁3行目～37行目

【0073】本発明における平板粒子のアスペクト比と50は0.1μm以上の粒子直径を有する平板状粒子について

て、各々その粒子直径を厚みで割った値をいう。粒子の厚みの測定は、参照用のラテックスとともに粒子の斜め方向から金属を蒸着し、そのシャドーの長さを電子顕微鏡写真上で測定し、ラテックスのシャドーの長さを参照にして計算することにより容易にできる。

【0074】本発明における円相当径（粒子直径）とは、粒子の平行な外表面の投影面積と等しい面積を持つ円の直径である。

【0075】粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、投影倍率を補正することにより得られる。

【0076】

【実施例】

（実施例-1）以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

試料101の作製

下塗りを施した厚み 127 μ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料101とした。数字は μ 当たりの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0077】第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.10 g
ゼラチン	2.00 g
紫外線吸収剤U-1	0.10 g
紫外線吸収剤U-3	0.040 g
紫外線吸収剤U-4	0.10 g
高沸点有機溶媒O i 1-1	0.10 g
染料E-1の微結晶固体分散物	0.10 g

【0078】第2層：中間層

ゼラチン	0.40 g
化合物C p d - A	5.0mg
高沸点有機溶媒O i 1-3	0.05 g
染料D-4	0.80mg

【0079】第3層：中間層

表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、変動係数18%、Ag I含量1モル%）銀量 0.020 g

黄色コロイド銀	銀量 0.030 g
ゼラチン	0.40 g
高沸点有機溶媒O i 1-3	0.05 g

【0080】第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A	銀量 0.35 g
乳剤B	銀量 0.35 g
ゼラチン	0.80 g
カプラーC-1	0.13 g
カプラーC-7	0.02 g
化合物C p d - C	5.0mg
高沸点有機溶媒O i 1-2	0.08 g
添加物P-1	0.10 g

【0081】第5層：中感度赤感性乳剤層

46	乳剤B	銀量 0.30 g
	乳剤C	銀量 0.28 g
	ゼラチン	0.70 g
	カプラーC-1	0.20 g
	高沸点有機溶媒O i 1-2	0.10 g
	添加物P-1	0.10 g
	【0082】第6層：高感度赤感性乳剤層	
	乳剤D	銀量 0.40 g
10	ゼラチン	1.30 g
	カプラーC-1	0.90 g
	高沸点有機溶媒O i 1-2	0.45 g
	添加物P-1	0.10 g
	【0083】第7層：中間層	
	ゼラチン	0.70 g
	添加物M-1	0.30 g
	化合物C p d - I	2.6mg
	染料D-5	0.020 g
	染料D-6	0.010 g
	高沸点有機溶媒O i 1-3	0.10 g
20	【0084】第8層：中間層	
	表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、変動係数18%、Ag I含量1モル%）銀量 0.010 g	
	黄色コロイド銀	銀量 0.020 g
	ゼラチン	1.00 g
	添加物P-1	0.05 g
	C p d - J	0.10 g
	混色防止剤C p d - C	0.15 g
	高沸点有機溶媒O i 1-3	0.20 g
30	【0085】第9層：低感度緑感性乳剤層	
	乳剤E	銀量 0.30 g
	乳剤F	銀量 0.20 g
	乳剤G	銀量 0.25 g
	ゼラチン	0.65 g
	カプラーC-2	0.10 g
	カプラーC-5	0.10 g
	カプラーC-6	0.05 g
	化合物C p d - B	0.030 g
	化合物C p d - D	0.020 g
40	化合物C p d - E	0.020 g
	化合物C p d - F	0.040 g
	化合物C p d - K	0.02 g
	高沸点有機溶媒O i 1-1	0.02 g
	高沸点有機溶媒O i 1-2	0.20 g
	【0086】第10層：中感度緑感性乳剤層	
	乳剤G	銀量 0.20 g
	乳剤H	銀量 0.18 g
	ゼラチン	0.60 g
	カプラーC-2	0.05 g
50	カプラーC-5	0.10 g

カプラーC-6	0.05 g
化合物Cpd-B	0.030 g
化合物Cpd-D	0.020 g
化合物Cpd-E	0.020 g
化合物Cpd-F	0.050 g
高沸点有機溶媒Oii-2	0.010 g
【0087】第11層：高感度緑感性乳剤層	
乳剤I	銀量 0.35 g
ゼラチン	1.00 g
カプラーC-2	0.35 g
カプラーC-5	0.05 g
カプラーC-6	0.050 g
化合物Cpd-B	0.080 g
化合物Cpd-E	0.020 g
化合物Cpd-F	0.040 g
高沸点有機溶媒Oii-1	0.020 g
高沸点有機溶媒Oii-2	0.020 g
【0088】第12層：中間層	
ゼラチン	0.60 g
化合物Cpd-K	0.05 g
高沸点有機溶媒Oii-1	0.05 g
【0089】第13層：イエローフィルター層	
黄色コロイド銀	銀量 0.010 g
ゼラチン	1.10 g
混色防止剤Cpd-A	0.10 g
高沸点有機溶媒Oii-3	0.05 g
染料E-2の微結晶固体分散物	0.030 g
染料E-3の微結晶固体分散物	0.020 g
【0090】第14層：中間層	
ゼラチン	0.60 g
第15層：低感度青感性乳剤層	
乳剤J	銀量 0.30 g
乳剤K	銀量 0.20 g
ゼラチン	0.80 g
カプラーC-3	0.20 g
カプラーC-4	0.05 g
カプラーC-8	0.40 g
化合物Cpd-I	0.02 g
【0091】第16層：中感度青感性乳剤層	
乳剤L	銀量 0.25 g
乳剤M	銀量 0.25 g
ゼラチン	0.90 g
カプラーC-3	0.15 g
カプラーC-4	0.05 g

48	* カプラーC-8	0.50 g
【0092】第17層：高感度青感性乳剤層		
	乳剤N	銀量 0.20 g
	乳剤O	銀量 0.20 g
	ゼラチン	1.20 g
10	カプラーC-3	0.10 g
	カプラーC-4	0.15 g
	カプラーC-8	0.60 g
	高沸点有機溶媒Oii-2	0.10 g
【0093】第18層：第1保護層		
	ゼラチン	0.70 g
	紫外線吸収剤U-1	0.20 g
	紫外線吸収剤U-2	0.050 g
	紫外線吸収剤U-5	0.30 g
	混色防止剤Cpd-A	0.10 g
	ホルマリンスカベンジャー	
	Cpd-H	0.40 g
	染料D-1	0.15 g
20	染料D-2	0.050 g
	染料D-3	0.10 g
	高沸点有機溶媒Oii-3	0.10 g
【0094】第19層：第2保護層		
	黄色コロイド銀	銀量 0.12 mg
	微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μm、Ag I含量1モル%）	銀量 0.10 g
	ゼラチン	0.35 g
30	【0095】第20層：第3保護層	
	ゼラチン	0.45 g
	ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ）	0.10 g
	メチルメタクリレートとメタクリル酸の6:4の共重合体（平均粒径1.5 μ）	0.10 g
	シリコーンオイルSO-1	0.030 g
	界面活性剤W-1	3.0 mg
	界面活性剤W-2	0.030 g
40	【0096】	また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-6を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-3、W-4、W-5、W-6を添加した。更に防腐、防黴剤としてフェノール、1,2-ベンズイソチアゾリニ-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、安息香酸ブチルエステルを添加した。
	【0097】	【表1】

* 【表1】

表1

試料101に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

乳剤名	粒子の特徴	球相当 平均粒径 (μ m)	変動係数 (%)	AgI含率 (%)
A	単分散14面体粒子	0. 26	16	4. 0
B	単分散立方体内部潜像型粒子	0. 28	10	3. 8
C	単分散立方体粒子	0. 38	10	3. 6
D	単分散平板状粒子	0. 68	8	1. 5
平均アスペクト比3. 0				
E	単分散立方体粒子	0. 20	17	4. 2
F	単分散14面体粒子	0. 25	16	4. 2
G	単分散立方体内部潜像型粒子	0. 38	11	3. 8
H	単分散立方体粒子	0. 50	9	3. 5
I	単分散平板状粒子	0. 80	10	1. 3
平均アスペクト比5. 0				
J	単分散立方体粒子	0. 30	18	4. 3
K	単分散14面体粒子	0. 45	17	4. 3
L	単分散平板状粒子	0. 55	10	2. 0
平均アスペクト比5. 0				
M	単分散平板状粒子	0. 70	13	2. 0
平均アスペクト比8. 0				
N	単分散平板状粒子	1. 00	10	1. 5
平均アスペクト比6. 0				
O	単分散平板状粒子	1. 20	15	1. 5
平均アスペクト比9. 0				

【0098】

【表2】

表2

乳剤A～Iの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol当たりの添加量(g)
A	S-2	0.025
	S-3	0.25
B	S-8	0.010
	S-1	0.010
C	S-3	0.25
	S-8	0.010
D	S-1	0.010
	S-2	0.010
E	S-3	0.25
	S-8	0.010
F	S-4	0.50
	S-5	0.10
G	S-4	0.30
	S-5	0.10
H	S-4	0.25
	S-5	0.08
I	S-9	0.05
	S-4	0.20
I	S-5	0.060
	S-9	0.050
I	S-4	0.30
	S-5	0.070
I	S-9	0.10

【表3】

表3

乳剤J～Nの分光増感

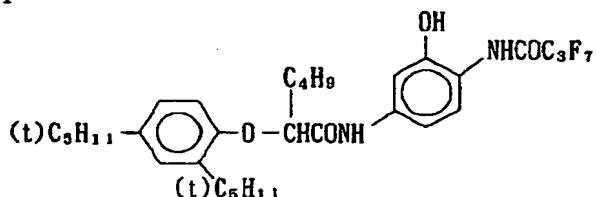
乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol当たりの添加量(g)
J	S-6	0.050
	S-7	0.20
K	S-6	0.05
	S-7	0.20
L	S-6	0.060
	S-7	0.22
M	S-6	0.050
	S-7	0.17
N	S-6	0.040
	S-7	0.15
O	S-6	0.060
	S-7	0.22

【0099】

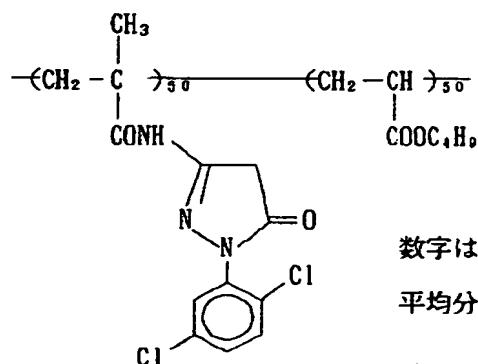
【0100】

【化19】

C-1



C-2



数字は重量%

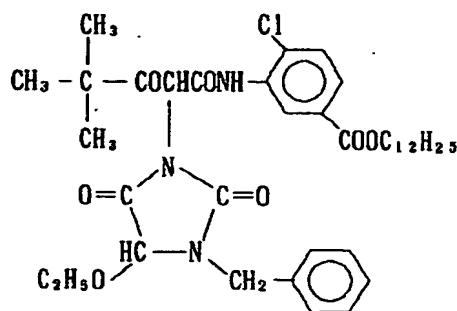
平均分子量：約25,000

【0101】

【化20】

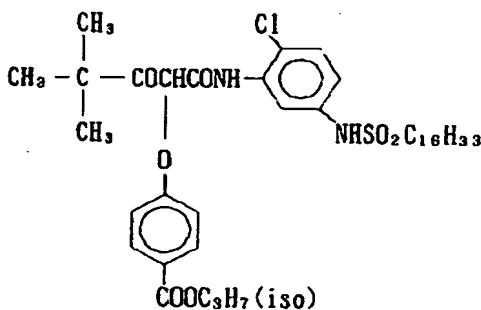
53

C-3

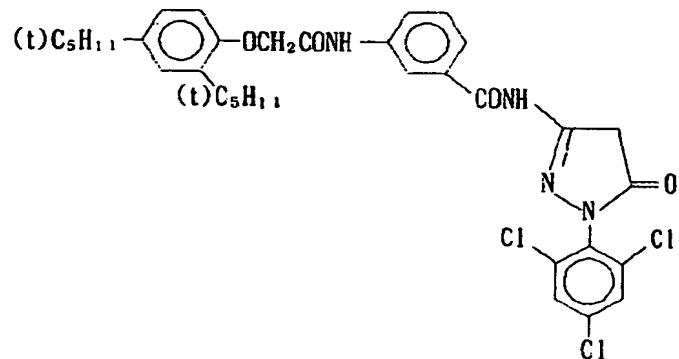


54

C-4



C-5

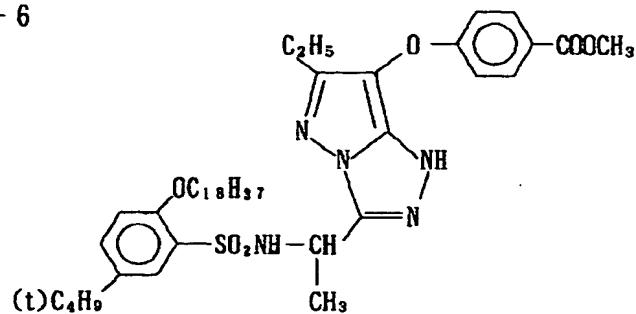


【0102】

【化21】

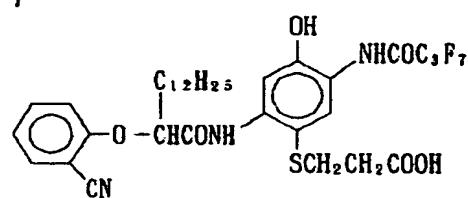
55

C - 6

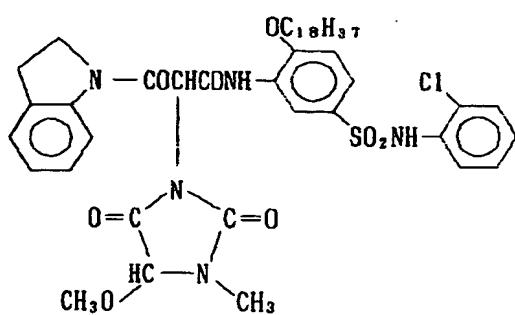


56

C-7



C - 8



〔0103〕

【化 2 2】

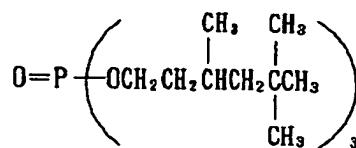
57

58

Oil-1 フタル酸ジブチル

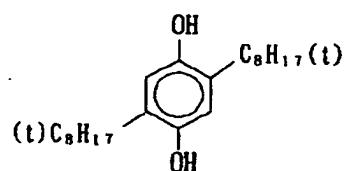
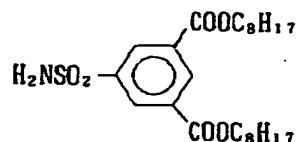
Oil-2 リン酸トリクレジル

Oil-3

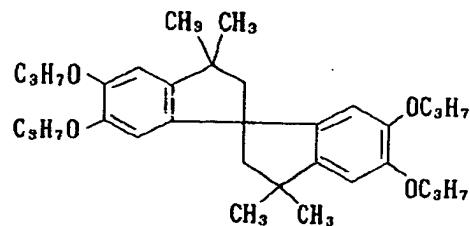


Oil-4

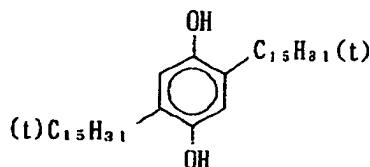
Cpd-A



Cpd-B



Cpd-C



【0104】

【化23】

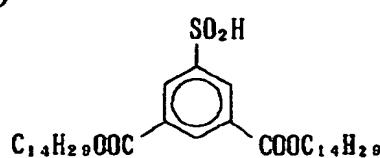
(31)

特開平10-198012

60

C p d - D

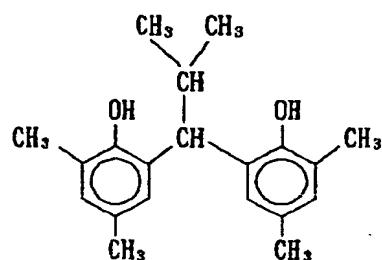
59



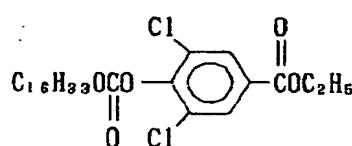
【0105】

【化24】

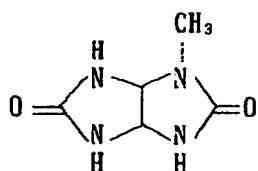
C p d - E



C p d - F

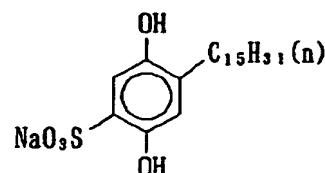


C p d - H



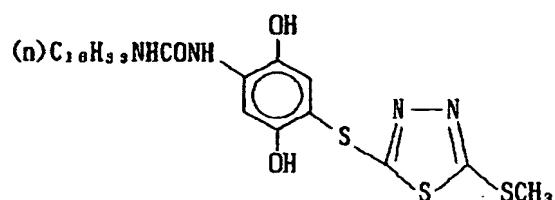
61

C p d - I

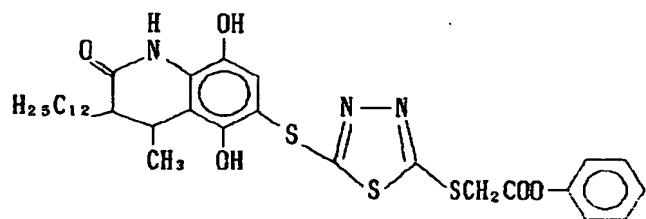


62

C p d - J



C p d - K

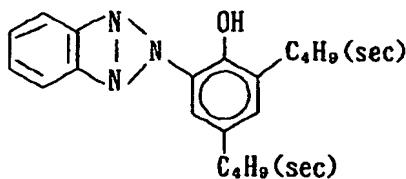


【0106】

【化25】

30

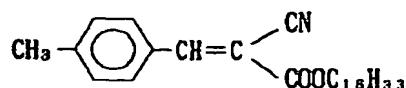
U-1



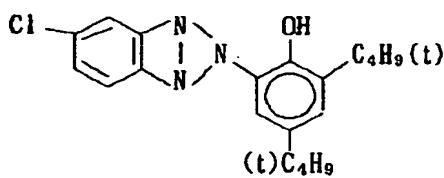
【0107】

【化26】

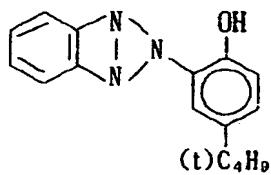
U-2



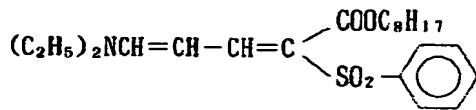
U-3



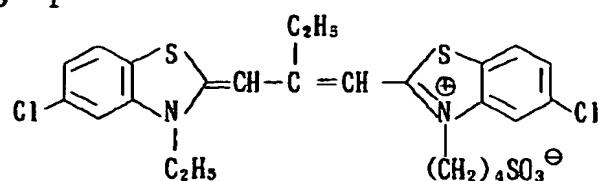
U-4



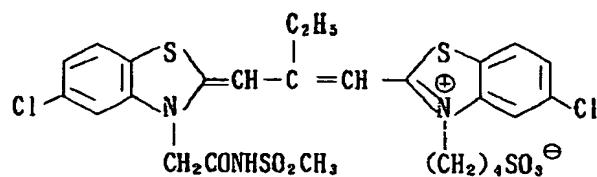
U-5



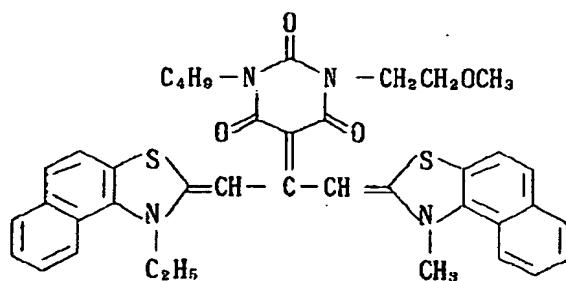
S-1



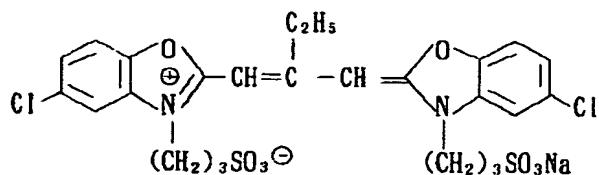
S-2



S-3

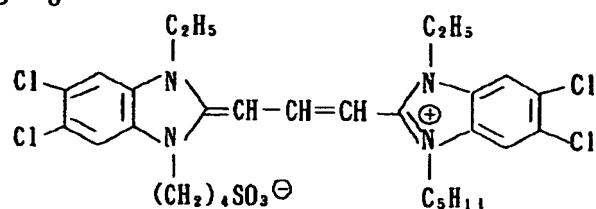


S-4



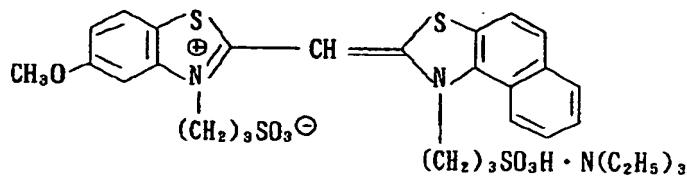
【0108】

【化27】

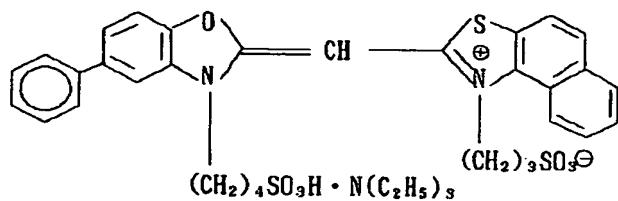
67
S-5

68

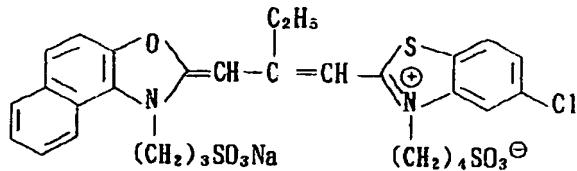
S-6



S-7



S-8

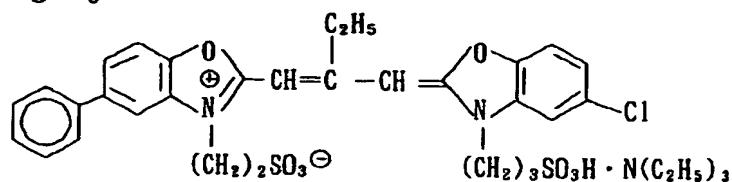


【0109】

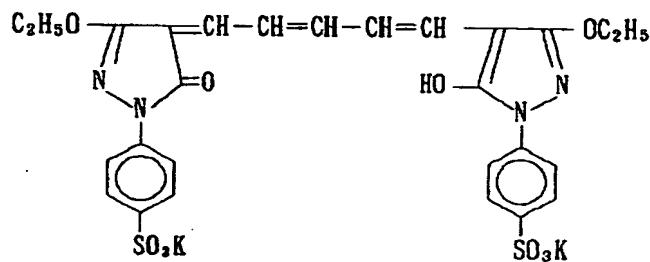
【化28】

69
S-9

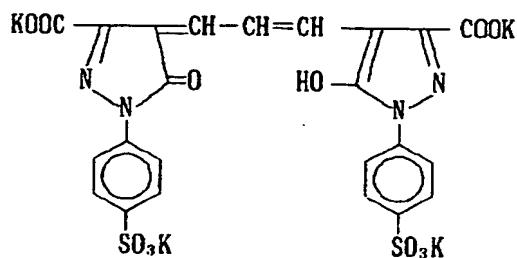
70



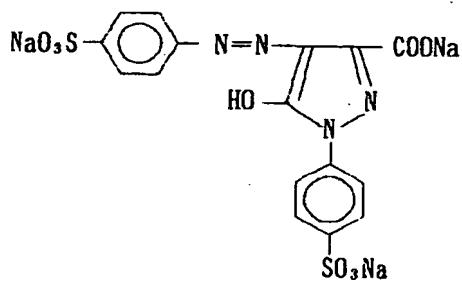
D-1



D-2



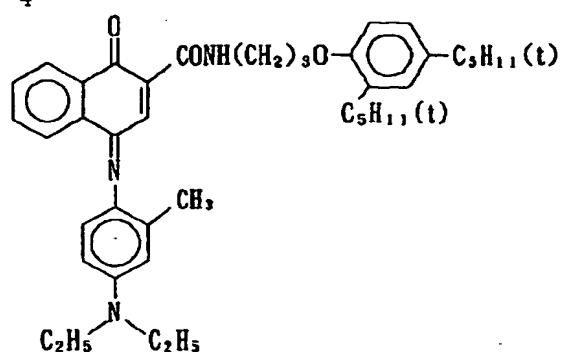
D-3



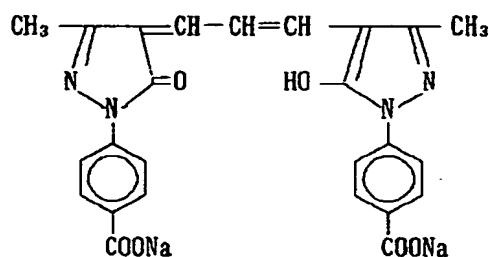
【0110】

【化29】

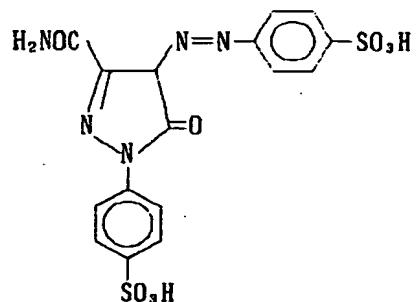
D-4

【0111】
【化30】

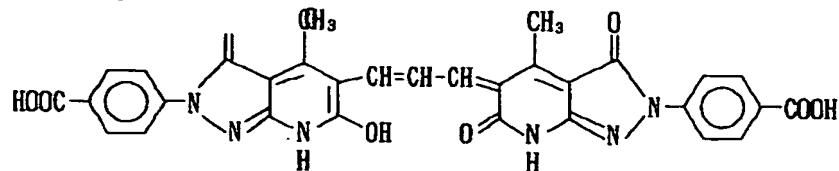
D-5



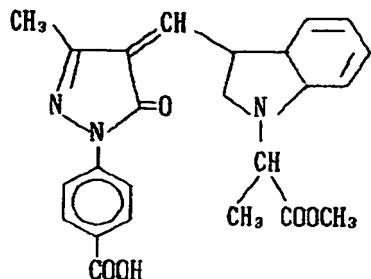
D-6



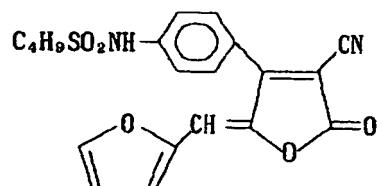
E - I



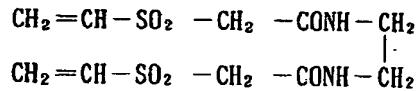
E - 2



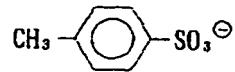
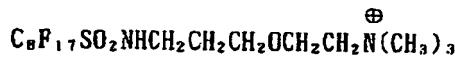
E - 3



H - 1



W-1

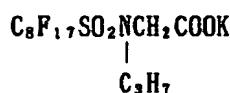


【0112】

【化 3 1】

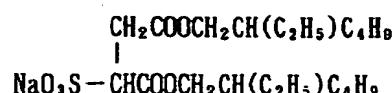
75

W-2

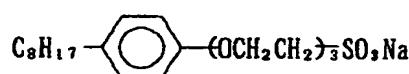


76

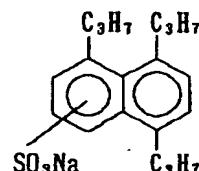
W-3



W-4



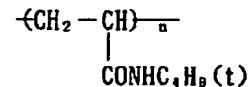
W-5



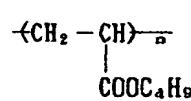
W-6



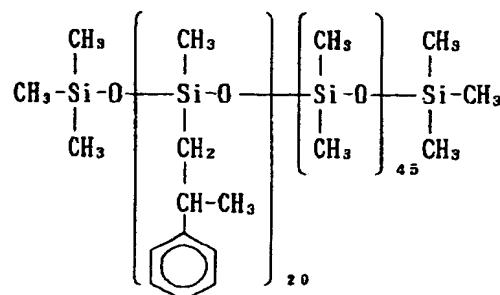
P-1



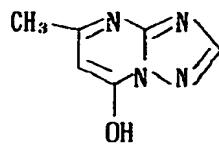
M-1



SO-1



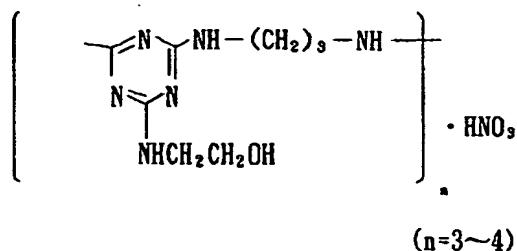
F-1



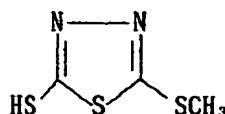
【0113】

【化32】

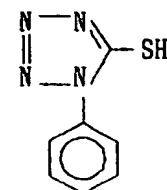
F-2



F-3



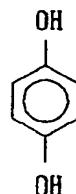
F-4



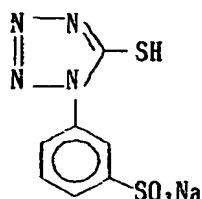
F-5



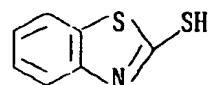
F-6



F-7



F-8



【0114】有機固体分散染料の分散物の調製
染料E-1を以下の方法で分散した。即ち、メタノールを30%含む染料のウェットケーキ1430gに水及びBASF社製Pluronic F88(エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体)200gを加えて攪拌し、染料濃度6%のスラリーとした。次に、アイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.51/minで8時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90

℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.60μmであり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差×100/平均粒径)は18%であった。

【0115】同様にして、染料E-2、E-3の固体分散物を得た。平均粒径は0.54μmおよび0.56μmであった。

【0116】試料101の第4、5、6層のカプラーC-1を表4に示すカプラーとした以外は同様にして試料102~116を作製した。なお、C-1よりピロロアゾールカプラーに置き換える際各層のC-1に対して45モル%となるように置き換え、また表4に示した量

(それぞれの層のカプラーに対しての重量比で示した)
カプラー高沸点有機溶媒O i 1-2を添加した。

【0117】(発色性の評価) 試料101~116に連続的に濃度が変化しているウェッジを介して、色温度4800度の白色光で露光し、下記現像処理-Aを施し、シアン濃度を測定した。シアンの最大濃度が高いほど発色性に優れる。

(漂白浴処理性の評価) 試料101~116に連続的に濃度が変化しているウェッジを介して、色温度4800度の白色光で露光し、下記現像処理-Aを施した。続いて現像処理-Aの漂白液に鉄2価イオンを添加した処理を施した。鉄2価イオンは漂白液を広口瓶に取り、スチールウールを一杯に詰め一昼夜放置したものを調製し、通常の漂白液に20%混合して処理性の評価を行った。

(現像処理-B)

続いて、現像処理-Aにてシアン濃度1.0を与える露光量と同じ露光量のときの現像処理-Bでのシアン濃度を求めた。現像処理-Bでのシアン濃度が高いほど漂白浴の変動に対して耐性が強いことを示す。

(濃度による色相変化の評価) 試料101~116それぞれの試料において視覚濃度0.5と2.0のグレー

(L^a b^b 座標で-5 < a^a < 5かつ-5 < b^b < *

表4

試 料	カプラー	オイル量 (カプラー対応重量比)	発色性 シアン最大濃度	漂白浴処理性 (現像処理-B時のシアン濃度)	色相変化評価点数 (グレーパッチBのマット色味)
101(比較例)	C-1	試料101の通り	3.10	0.95	50
102(比較例)	比較カプラー-A	2.0	2.90	0.90	35
103(比較例)	比較カプラー-A	0.5	2.70	0.88	10
104(比較例)	比較カプラー-B	2.0	2.70	0.60	35
105(比較例)	比較カプラー-B	0.5	2.40	0.55	15
106(比較例)	比較カプラー-C	2.0	3.00	0.50	30
107(比較例)	比較カプラー-C	0.5	2.80	0.45	5
108(比較例)	比較カプラー-D	2.0	3.00	0.60	25
109(比較例)	比較カプラー-D	0.5	2.70	0.50	0
110(本発明)	(6)	2.0	3.19	0.99	50
111(本発明)	(6)	0.5	3.15	0.98	50
112(本発明)	(6)	0.2	3.13	0.98	50
113(本発明)	(7)	0.5	3.17	0.96	50
114(本発明)	(15)	0.5	3.11	0.88	50
115(本発明)	(2)	0.5	3.15	0.99	45
116(本発明)	(36)	0.5	3.12	0.98	45
以下117~119では第4.5層に各層のピロロアゾールカプラーに対して300モル%の競争カプラーSC-1を添加した。					
117(比較例)	比較カプラー-C	0.5	2.50	0.40	10
118(比較例)	比較カプラー-D	0.5	2.60	0.45	5
119(本発明)	(6)	0.5	2.98	0.98	50

(競争カプラーSC-1)

* 5の範囲とした)となるような露光を与えた試料を作製し(現像処理-Aを施した)、濃度0.5のものをグレーパッチA、濃度2.0のものをグレーパッチBとした。グレーパッチA、Bを富士写真フィルム株式会社製「フジクロームペーパータイプ35」にグレーパッチAをプリントしたときにグレー(上記グレーパッチと同様の中性グレー)となるようなフィルターを介して焼き付けた。続いて同じフィルター条件にてグレーパッチBを同様に焼き付け、グレーパッチBからのプリントの色相を評価した。

【0118】評価は富士写真フィルム株式会社足柄研究所にて画像評価に携わるもの5人で行い、「グレーパッチAからのプリントと比べ全く違和感が無い」を10点、「差は感じるが単独ならばグレーとして許容出来る」を5点、「グレーとして許容できない」を0点として5人の合計点で評価した。なお、「フジクロームペーパータイプ35」の処理は富士写真フィルム株式会社推奨のRP-303標準処理にて行った。以上の結果を表4に併せて示す。

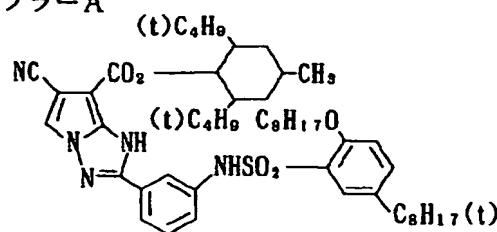
【0119】

【表4】

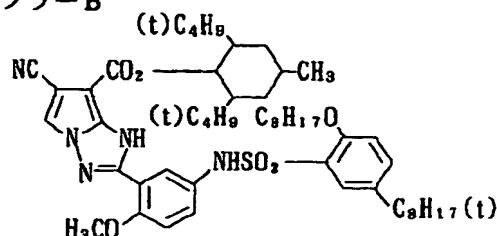
整理番号 87733374

【化33】

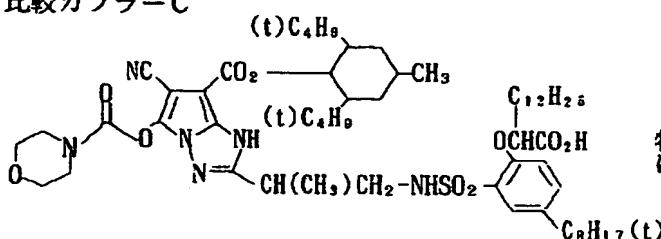
比較カプラーA

特開平6-347960
に記載の化合物

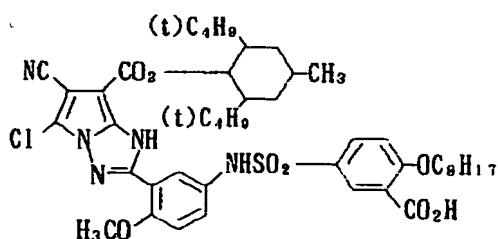
比較カプラーB

特開平6-347960
に記載の化合物

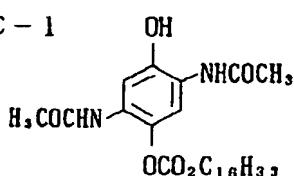
比較カプラーC

特開平8-146576
に記載の化合物

比較カプラーD

特開平8-146576
に記載の化合物

競争カプラーSC-1



【0121】表4に示したとおり、まず、試料102～113に比較で判るとおり比較カプラーA, B, C, Dに比較して本発明のカプラーは発色性が向上しており、特に高沸点有機溶媒の量による発色性の差が小さく好ましい。また従来のピロロアゾールカプラーを使用した試料102～109、または114、115では漂白液の組成変動(第一鉄イオン添加)によるシアン濃度の低下が大きいという問題を有しているが、本発明のカプラーを使用した110～116、119ではこの問題が改善

されている。これは、本発明のカプラーから生成する色素が第一鉄イオン還元に対して安定であることを示す。比較カプラーC, Dは比較カプラーA, Bに対して発色性は向上できているが、第一鉄イオン還元に対する安定性は悪化していることと比較して、本発明により発色性と第一鉄イオン還元に対する安定性を同時に改良できることは驚くべきことである。また、従来のカプラーを使用した試料102～109、117、118において、特に高沸点有機溶媒量の少ない試料においては、プリン

トした場合のグレーの再現の濃度依存性があり、グレーパッチAとBが同一のフィルター条件で再現できないという問題を有していたのに対し、本発明の試料110～116、119では試料101同等まで改良されている。また、試料101～119を135サイズに裁断、パトローネ形態に加工しカメラに装填してマクベス社カラーチェッカーチャートを撮影した。撮影にあたってはカラーチェッカーチャートのニュートラル6.5のにて*

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38°C	12リットル	2200ミリリットル/m ²
第二水洗	2分	38°C	4リットル	7500ミリリットル/m ²
反転	2分	38°C	4リットル	1100ミリリットル/m ²
発色現像	6分	38°C	12リットル	2200ミリリットル/m ²
前漂白	2分	38°C	4リットル	1100ミリリットル/m ²
漂白	6分	38°C	12リットル	220ミリリットル/m ²
定着	4分	38°C	8リットル	1100ミリリットル/m ²
第二水洗	4分	38°C	8リットル	7500ミリリットル/m ²
最終リンス	1分	25°C	2リットル	1100ミリリットル/m ²

【0123】各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕

	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸		
・5ナトリウム塩	1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸カリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル		
-3-ピラゾリドン	1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 mg	-
ジエチレングリコール	13 g	15 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	9.60	9.60

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

※※【0124】

〔反転液〕

	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸		タンク液
・5ナトリウム塩	3.0 g	に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
冰酢酸	15ミリリットル	
水を加えて	1000ミリリットル	
pH	6.00	

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0125】

〔発色現像液〕

	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸		
・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g

*グレーバランスが一致するよう各々フィルター補正し、現像処理は下記現像処理-Aを施した。それぞれの撮影結果を官能評価したところ本発明のカプラーはC-1、及び比較カプラーA～Dと比べてシアン、グリーン、イエローグリーンの色再現性に優れていた。

【0122】(現像処理-A)処理に当たっては試料101の50%を白色光で完全に露光したものを補充量がタンク容量の3倍になるまで通した後に使用した。

リン酸 3 ナトリウム・12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90 mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g

N-エチル-N- (β-メタンスルホニアミドエチル)

-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸.

1水塩	11 g	11 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	11.80	12.00

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

* * 【0126】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル

pH 6.30 6.10

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0127】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム		
・2水塩	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	5.70	5.50

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0128】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
水を加えて	1000ミリットル	〃
pH	6.60	

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0129】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		
(平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸(平均分子量2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	7.0	7.0

【0130】(実施例-2)

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。市販のポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー-100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326(チバ・ガイギーCiba-Geigy社製)2重量部とを常法により乾燥した後、300℃にて溶融後、T型ダイから押し出

特開平10-198012

86

36 g	36 g
1.0 g	—
90 mg	—
3.0 g	3.0 g
1.5 g	1.5 g

N-エチル-N- (β-メタンスルホニアミドエチル)

-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸.

1水塩	11 g	11 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	11.80	12.00

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

* * 【0126】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル

pH 6.30 6.10

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0127】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム		
・2水塩	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	5.70	5.50

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0128】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
水を加えて	1000ミリットル	〃
pH	6.60	

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0129】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		
(平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸(平均分子量2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000ミリットル	1000ミリットル
pH	7.0	7.0

し140℃で3.0倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.0倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。さらに、その一部を直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与えた。

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処

理、さらにグロー放電処理、および火炎処理をした後、それぞれの面に下記組成の下塗液を塗布して、下塗層を延伸時高温面側に設けた。コロナ放電処理はピラーPillar社製ソリッドステートコロナ処理機6kVAモデルを用い、30cm幅支持体を20m/minで処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より、被処理物は0.375kV*

ゼラチン	3 g
蒸留水	25 ml
ソジウム α-スルホージー2-エチルヘキシルサクシネート	0.05 g
ホルムアルデヒド	0.02 g
サリチル酸	0.1 g
ジアセチルセルロース	0.5 g
p-クロロフェノール	0.5 g
レゾルシン	0.5 g
クレゾール	0.5 g
(CH ₂ =CHSO ₂ CH ₂ CH ₂ NHCO) ₂ CH ₂	0.2 g
トリメチロールプロパンのアジリジン3倍モル付加物	0.2 g
トリメチロールプロパン-トルエンジイソシアナートの3倍モル付加物	0.2 g
メタノール	15 ml
アセトン	85 ml
ホルムアルデヒド	0.01 g
酢酸	0.01 g
濃塩酸	0.01 g

【0131】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面に、バック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層、および滑り層を塗設した。

3-1) 帯電防止層の塗設

3-1-1) 導電性微粒子分散液(酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液)の調製

塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し、均一溶液を得た。この溶液に、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈殿を得た。得られた共沈殿を50℃に24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈殿を得た。

【0132】赤褐色コロイド状沈殿を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため、沈殿に水を加え遠心※40

3-1-1) で作製の導電性微粒子分散液	20重量部
ゼラチン	2重量部
水	27重量部
メタノール	60重量部
p-クロロフェノール	0.5重量部
レゾルシン	2重量部
ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル	0.01重量部

得られた導電性膜の抵抗は、10¹⁰(100V)であり、優れた帯電防止性能を有するものであった。

3-2) 磁気記録層の塗設

*・A・分/m²の処理がなされた。処理時の放電周波数は、9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。又UV放電処理は、75℃で加熱しながら放電処理した。さらにグロー放電処理は、円柱電極で3000Wで30秒間照射した。

※分離によって水洗した。この操作を3回繰り返し、過剰イオンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈殿200重量部を水1500重量部に再分散し、650℃に加熱した焼成炉に噴霧し、青味がかった平均粒径0.005μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は5Ω·cmであった。上記の微粒子粉末40重量部と水60重量部の混合液をpH7.0に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル(商品名ダイノミル; WILLIYA, BACHOFENAG製)で滞留時間が30分になるまで分散して調製した。この時の二次凝集体の平均粒径は約0.04μmであった。

【0133】3-1-2) 導電性層の塗設

下記の処方による導電性層を乾燥膜厚が0.2μmになるように塗布し、115℃で60秒間乾燥した。

磁性体Co-被着γ-Fe ₂ O ₃ (長軸0.14μm、単軸0.03μmの針状、比表面積41m ² /g、飽和磁化8.9em ⁵⁰ u/g、表面は酸化アルミニと酸化珪素でそれぞれFe ₂ O ₃ の	20重量部
	2重量部
	27重量部
	60重量部
	0.5重量部
	2重量部
	0.01重量部

2重量%で表面処理されている、保磁力9300e、 Fe^{+2}/Fe^{+3} 比は6/94) 1100gを水220g及びポリ(重合度16)オキシエチレンプロピルトリメトキシランのシランカップリング剤を150g添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘*

上記表面処理済み磁気粒子

ジアセチルセルロース

メチルエチルケトン

シクロヘキサン

さらに、以下の処方でサンドミル(1/4G)で200※
上記混練品

ジアセチルセルロース

メチルエチルケトン

シクロヘキサン

さらにジアセチルセルロースと、硬化剤としてトリメチロールプロパンートルエンジイソシアナートの3倍モル付加物をバインダーに対して20wt%添加した。得られた液の粘度が約80CPとなるように、等量のメチルエチルケトンとシクロヘキサンで希釈した。又、塗布は、上記の導電性層の上にバーコーターで膜厚が1.2μmとなるように行った。磁性体の量は6.2mg/m²となるように塗布した。またマット剤としてシリカ粒子(0.3μm)と研磨剤の酸化アルミ(0.5μm)をそれぞれ1.0mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6★

ジアセチルセルロース

$C_{12}H_{22}CH(OH)C_{10}H_{20}COOC_{10}H_{21}$ (化合物a)

$C_{10}H_{18}O(CH_2CH_2O)_{15}H$ (化合物b)

なお、化合物a/化合物b(6:9)は、キシレンとプロピレングリコールモノメチルエーテル(容量比1:1)溶媒中で105℃に加熱、溶解し、この液を10倍量のプロピレングリコールモノメチルエーテル(25℃)に注加して微細分散液とした。さらに5倍量のアセトン中で希釈した後、高圧ホモジナイザー(200気圧)で再分散し、分散物(平均粒径0.01μm)にしてから添加して用いた。得られた滑り層の性能は、動摩擦係数0.06(5mmφのステンレス硬球、荷重100g、スピード6cm/minute)、静摩擦係数0.07(ク☆

*性のある液を70℃で一昼夜乾燥し、水を除去した後、110℃、1時間加熱して表面処理をした磁気粒子を作製した。さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて混練した。

【0134】

1000g
17g
100g
100g

100g
60g
300g
300g

★分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。X-ライトのステータスマでブルーフィルターを用いた時の、磁気記録層のD¹の色濃度の増加分は約0.1であった。また、磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2emu/m²、保磁力9230e、角形比は65%であった。

【0135】3-3) 滑り層の調製

下記処方液を化合物の固形分塗布量が下記のようになるように塗布し、110℃で5分乾燥させて滑り層を得た。

25mg/m²
6mg/m²
9mg/m²

☆リップ法)であり、優れた特性を有する。また後述する乳剤面との滑り特性も動摩擦係数0.12であった。

【0136】4) 感材層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、実施例-1の試料101~116と同一の各層を重層塗布し、それぞれ試料201~216とした。

【0137】試料201~216を実施例-1と同様に露光・現像処理したところ、実施例-1同様、本発明において良好な結果が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 松田 直人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内